1922. No. 10—12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 104.

ZEHNTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Belgien u. Frankreich Fr. 38.—; Dänemark Kr. 15.—; England £ -14-; Finnland Marka 45.—; Holland fl. 8.50; Japan £ -14-; Italien Lire 45.—; Norwegen Kr. 21.—; Schweden Kr. 12.—; Schweiz Fr. 15.—; Spanien Pes. 20.—; U.S.A. $ 3.—

Inhalt.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Hans Meerwein und Josef Schäfer: Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring. [Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen] 289

Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Julius Tröger und Richard Dunkel: Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphto-α-pyronen, Oxynahto-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen 311

Julius Tröger und Paul Köppen-Kastrop: Synthesen von α- und β-substituierten Chinolinen 335

D. Balarew: Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther 368

Autorenregister 378

Sachregister 381

Formelregister 390

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Wer gibt Anleitung zur fabrikmäßigen Herstellung von **Labextrakt, Labpulver und Pepsin** ??

Zuschriften erbeten u. J. H. 13798 an Rudolf Mosse, Berlin SW. 19.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Über die wechselseitige Umwandlung von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring.

Von

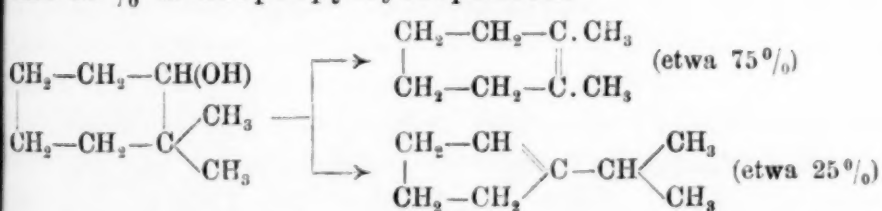
Hans Meerwein und **Joseph Schäfer.**

[Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.][1])

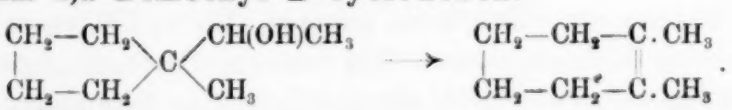
(Eingegangen am 2. Juli 1922.)

Vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Cl. Fleischhauer, W. Mühlendyk und H. Probst nachgewiesen, daß die Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakolinalkoholen, d. h. solchen sekundären Alkoholen, die in Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, zum Teil mit einer Änderung des Ringsystems verbunden ist.

So erhielten wir aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol ein Gemisch von etwa 75% 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen und 25% Δ^1-Isopropylcyclopenten:



aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan ausschließlich das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohexen:

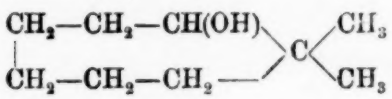


Isomere Kohlenwasserstoffe ließen sich in diesem Falle nicht nachweisen.

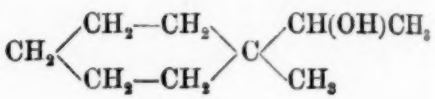
[1]) Frühere Abhandlungen vgl. Ann. Chem. **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1919).

Bei der Leichtigkeit, mit der sich diese Ringveränderungen vollziehen, und der Bedeutung, welche diese wechselseitigen Übergänge der Ringsysteme ineinander für unsere Anschauungen über die in den verschiedenen Kohlenstoffringen herrschenden Spannungen besitzen, schien es nicht ohne Interesse, die gleiche Reaktion bei den höheren ringhomologen Pinakolinalkoholen zu untersuchen.

Wir haben daher die beiden Alkohole, das 2,2-Dimethylcycloheptanol (I) und das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan (II)



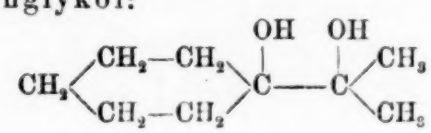
I

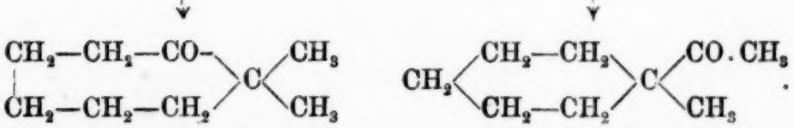


II

einer eingehenden Untersuchung hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Wasserabspaltung unterworfen.

Die beiden diesen Alkoholen entsprechenden Ketone, das 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan entstehen, wie H. Meerwein und F. Kremers[1]) sowie Tarbouriech[2]) etwa gleichzeitig gefunden haben, nebeneinander bei der Wasserabspaltung aus dem as-Dimethylpentamethylenglykol:





Es ergab sich zunächst die Aufgabe, diese beiden isomeren Ketone von einander zu trennen. Die von Tarbouriech angegebene Trennung durch fraktionierte Krystallisation ihrer Semicarbazone erwies sich als unvollständig. Wir haben daher das Gemisch der beiden Ketone mit überschüssigem Natriumhypobromit oxydiert, wobei das 2,2-Dimethylcycloheptanon,

[1]) Ann. Chem. **396**, 233 (1913).
[2]) Compt. rend. **156**, 75 (1914); **149**, 604, 862 (1909).

abgesehen von der Bromierung eines geringfügigen Anteils, unverändert bleibt, während das 1,1-Methylacetylcyclohexan zur 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure abgebaut wird:

Hierbei wird das 2,2-Dimethylcycloheptanon, wie sich aus einer erneuten Behandlung mit Natriumhypobromit ergab, sofort frei vom 1,1-Methylacetylcyclohexan erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurde es in das vorzüglich krystallisierende Semicarbazon übergeführt und aus diesem mit verdünnter Schwefelsäure wieder abgeschieden.

Das 1,1-Methylacetylcyclohexan ließ sich aus der bei der Oxydation erhaltenen 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure, die wir auch auf synthetischem Wege aus 1,1-Methylchlorcyclohexan, Magnesium und Kohlendioxyd darstellten, durch Überführung in das Chlorid und Umsetzung desselben mit Methylmagnesiumjodid bei tiefer Temperatur[1])

in recht guter Ausbeute erhalten.

Auch dieses Keton wurde über das Semicarbazon gereinigt, so daß an der Einheitlichkeit der für die folgenden Untersuchungen verwandten Ketone nicht zu zweifeln ist.

Beide Ketone lassen sich leicht durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther in die entsprechenden Alkohole, das 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan verwandeln.

Die Wasserabspaltung aus beiden Alkoholen wurde durch Erhitzen mit Chlorzink bewirkt. Sie vollzieht sich glatt und annähernd quantitativ, wenn auch anscheinend nicht mit der gleichen Leichtigkeit, wie bei den niederen ringhomologen Alkoholen. Die physikalischen Eigenschaften der aus den beiden isomeren Alkoholen erhaltenen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich, wie folgende Zusammenstellung zeigt, nur wenig. Sie

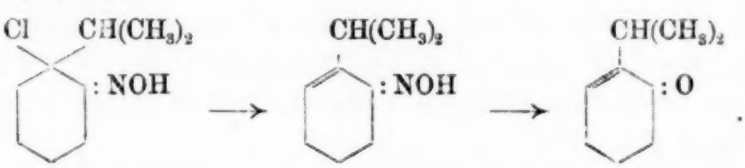
[1]) Grignard u. Rost, Compt. rend. **153**, 772 (1911).

fallen außerdem fast vollständig mit den von Wallach[1]) und anderen für das Δ'-Isopropylcyclohexen gefundenen Werten zusammen.

	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}
Kohlenw. aus 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan . .	154—155,5°	0,8270	1,46083
Kohlenw. aus 2,2-Dimethyl-cycloheptanol	155,1—156,3°	0,8274	1,46073
Δ'-Isopropylcyclohexen .	155—157°	0,8275	1,46060

Die Möglichkeit zur Bildung des Δ'-Isopropylcyclohexens aus beiden Alkoholen war nach den früheren Ergebnissen, die bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcyclohexanol und dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan und dessen Homologen erhalten worden waren, gegeben.

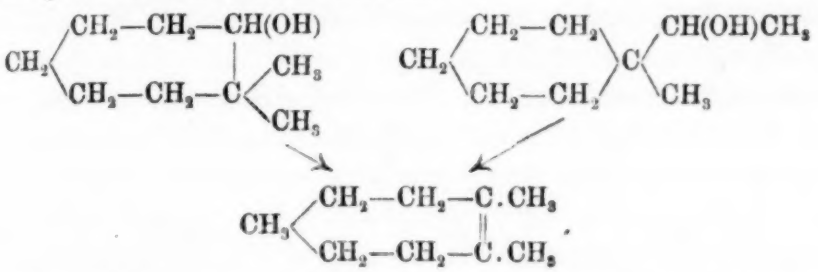
In der Tat gelang es leicht, aus beiden Kohlenwasserstoffen das bereits von Wallach beschriebene Nitrosochlorid des Δ'-Isopropylcyclohexens zu erhalten. Dasselbe wurde zur Identifizierung nach den Angaben von Wallach in das 2-Isopropyl-Δ^2-cyclohexenon verwandelt, das durch sein Semicarbazon (Schmp. 165°) charakterisiert wurde:



Es zeigte sich jedoch schon bei der Darstellung des Nitrosochlorids, daß aus beiden Kohlenwasserstoffen noch ein zweites Nitrosochlorid entsteht, das anfänglich in hellblauen, dem Kupfersulfat ähnlich gefärbten Krystallen erhalten wird, die erst allmählich in farblose Krystalle übergehen. Dies Verhalten schien auf die Gegenwart eines tetraalkylierten Äthylenkohlenwasserstoffs hinzudeuten, da nach den Beobachtungen von Wallach[2]) und anderen die Nitrosochloride dieser Kohlenwasserstoffe durch eine blaue Farbe ausgezeichnet sind. Es lag daher die Vermutung nahe, daß in beiden Kohlenwasser-

[1]) Ann. Chem. **360**, 68 (1908).
[2]) Ann. Chem. **360**, 38 (1908).

stoffen auch das 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten enthalten sei, das aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol durch Wanderung einer Methylgruppe, aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan durch Umwandlung des sechsgliedrigen Ringes in den siebengliedrigen entstanden sein konnte:

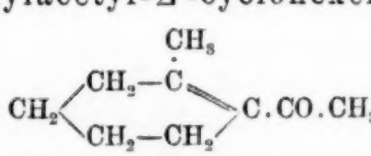


Der Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Oxydation mit Ozon bestätigte diese Vermutung. Die Ergebnisse waren bei beiden Kohlenwasserstoffen im wesentlichen die gleichen.

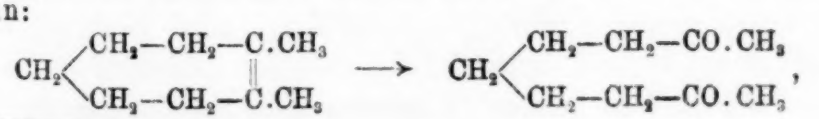
Der neutrale Anteil der Oxydationsprodukte erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Nach der Reinigung erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 47–48° und der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$. Die Verbindung erwies sich identisch mit dem von Blaise und Köhler[1]) aus Pimelinsäurechlorid und Zinkmethyl dargestellten 2,7-Diketononan

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

Wir haben das Diketon nach den Angaben der genannten Autoren dargestellt und die Identität mit dem von uns erhaltenen Abbauprodukt durch den Schmelzpunkt des Disemicarbazons, sowie durch Überführung der beiden Verbindungen in das 1,2-Methylacetyl-Δ'-cyclohexen,



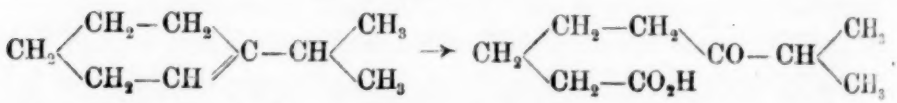
beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Sicherheit bewiesen. Das 2,7-Diketononan kann nur durch Oxydation des 1,2-Dimethyl-Δ'-cycloheptens entstanden sein:



[1]) Bull. [4] 5, 681 (1909); 7, 660 (1910).

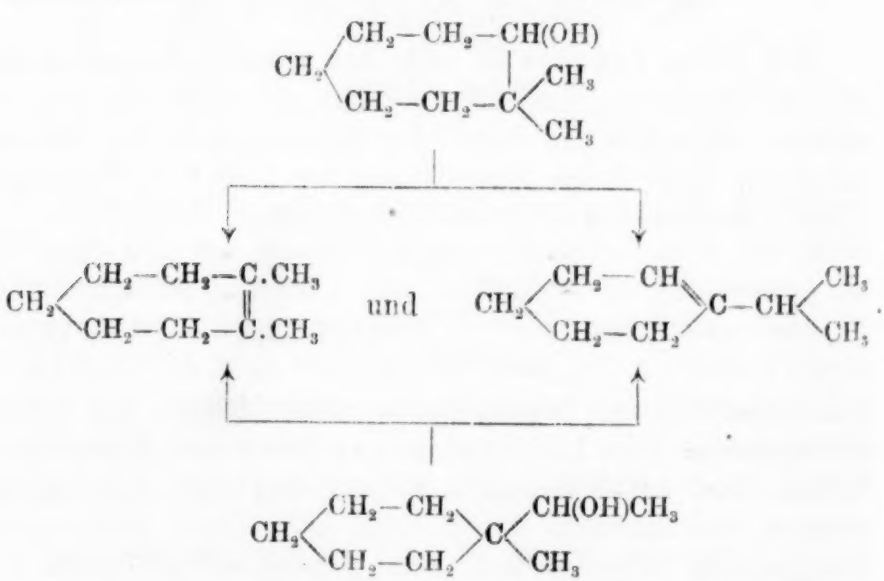
dessen Anwesenheit in beiden bei der Wasserabspaltung sowohl aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol als auch aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan entstehenden Kohlenwasserstoffen damit erwiesen ist.

Die sauren Oxydationsprodukte der beiden Kohlenwasserstoffe bestehen im wesentlichen aus einer Ketonsäure der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$, die in Form ihres Semicarbazons abgeschieden wurde. Die gleiche Ketonsäure wurde auch bei der Ozonisation des nach den Angaben von Wallach gewonnenen Δ'-Isopropylcyclohexens erhalten:



Die bereits durch die Darstellung des Nitrosochlorids bewiesene Anwesenheit des Δ'-Isopropylcyclohexens in den beiden Kohlenwasserstoffen wird somit durch die Ergebnisse der Oxydation bestätigt.

Bei der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol und 1,1-Methyl-α-oxäthylcycloheptan entstehen also nebeneinander das 1,2-Dimethyl-Δ^1-cyclohepten und das Δ'-Isopropylcyclohexen:

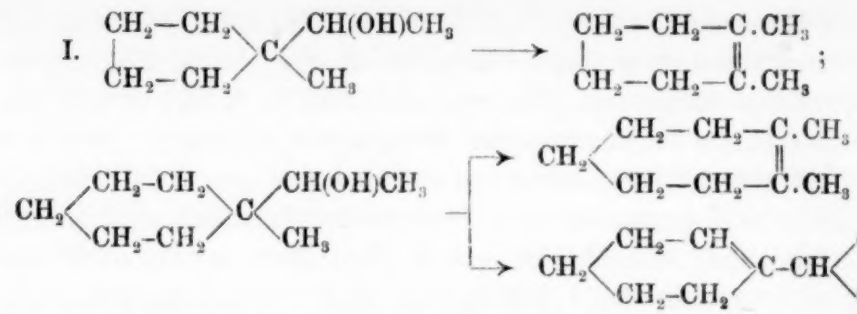


Wie sich in beiden Fällen das Mengenverhältnis der isomeren Kohlenwasserstoffe stellt, hat sich zahlenmäßig nicht

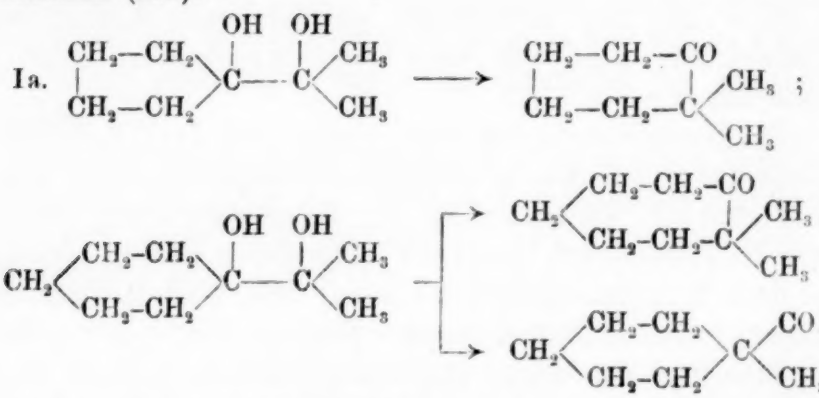
ermitteln lassen, da es nicht gelang, ein nur für einen der beiden Kohlenwasserstoffe charakteristisches, leicht isolierbares Derivat zu erhalten, und, wie die Tabelle S. 292 zeigt, die physikalischen Daten keinerlei Anhaltspunkte geben. Aus den Ergebnissen der Ozonisation, wobei das aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnene Kohlenwasserstoffgemisch zwei Drittel neutrale und ein Drittel saure Oxydationsprodukte liefert, während das aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch gleiche Teile saure und neutrale Produkte ergibt, läßt sich schließen, daß das erstere in überwiegender Menge 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten enthält, das letztere aus etwa gleichen Teilen 1,2-Dimethylcyclohepten und Δ'-Isopropylcyclohexen besteht. Hierbei ist allerdings nicht berücksichtigt, das unter den neutralen Oxydationsprodukten zweifellos der der Ketonsäure entsprechende Ketonaldehyd enthalten ist, wenn uns auch seine Abscheidung nicht gelungen ist.

Die Untersuchung hat also ergeben, daß das 2,2-Dimethylcycloheptanol und das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan sich in bezug auf ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung den niederen Ringhomologen qualitativ vollkommen analog verhalten. Bei dem 2,2-Dimethylcyclohexanol und dem 2,2-Dimethylcycloheptanol bleibt das einmal vorliegende Ringsystem größtenteils erhalten. Die Wasserabspaltung vollzieht sich zur Hauptsache unter Wanderung einer Methylgruppe. In verhältnismäßig geringer Menge entstehen unter Ringverkleinerung Δ'-Isopropylcyclopenten bzw. Δ'-Isopropylcyclohexen. Ein Unterschied in der Beständigkeit der Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring ist in diesem Falle also nicht zu beobachten.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich dagegen beim Vergleich zwischen dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclopentan und dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan. Während der erstgenannte Alkohol bei der Wasserabspaltung ausschließlich unter Ringerweiterung in das 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohexen übergeht (I), läuft beim 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan neben der analogen Reaktion, die zum 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten führt, eine zweite einher, bei der unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes das Δ'-Isopropylcyclohexen gebildet wird (II):



Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim as-Dimethyltetramethylenglykol und dem as-Dimethylpentamethylenglykol. Erstens liefert bei der Wasserabspaltung ausschließlich 2,2-Dimethylcyclohexanon[1]) (Ia), letzteres dagegen ein Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan (IIa):



In beiden Fällen macht sich also ein gewisser Widerstand gegen die Bildung des siebengliedrigen Ringes bemerkbar.

Immerhin geben diese leicht erfolgenden Übergänge des sechsgliedrigen Ringes in den siebengliedrigen zu denken. Stellt man sich auf den Boden der Baeyerschen Spannungstheorie, wonach die Kohlenstoffatome in den Polymethylenen sämtlich in einer Ebene liegen, so ist die im Cycloheptanring herrschende Spannung eine beträchtliche, seine Entstehung aus dem spannungsarmen Cyclohexanring also schwer zu verstehen.

Mir scheinen diese glatt verlaufenden Übergänge der Ringsysteme ineinander darauf hinzuweisen, daß die Kohlenstoffatome in allen Polymethylenen, soweit dies möglich ist, span-

[1]) Meerwein und Unkel, Ann. Chem. 376, 152 (1910).

nungslos gelagert sind, daß also vom sechsgliedrigen Ring aufwärts die Kohlenstoffatome nicht mehr in einer Ebene liegen. Von E. Mohr[1]) ist kürzlich rechnerisch nachgewiesen worden, daß unter dieser Voraussetzung auch für den Cycloheptanring eine völlig spannungsfreie Anordnung der Kohlenstoffatome möglich ist.

Mit dieser Auffassung steht die geringe Neigung zur Bildung von Ringsystemen mit mehr als sechs Ringgliedern aus acyclischen Verbindungen scheinbar im Widerspruch. Wie jedoch bereits von E. Mohr[2]) hervorgehoben wurde, müssen bei dem Übergange einer acyclischen Verbindung in eine cyclische, die Atome, die sich zum Ringe zusammenschließen sollen, zunächst jene Lage annehmen, die dem spannungsfreien Zustand des zu bildenden Ringsystems entspricht. Dieser Fall wird um so seltener eintreten, je komplizierter die Lagerung der Ringglieder in den spannungsfreien Ringsystemen ist, da wir nicht im Stande sind, die Moleküle willkürlich in die gewünschte Form zu bringen. Es liegt ohne weiteres auf der Hand, daß die spannungsfreien Formen der Ringsysteme mit wachsender Gliederzahl immer kompliziertere Gestalt annehmen müssen. Man kann daher auch ohne Annahme von Ringspannungen verstehen, daß sich cyklische Verbindungen mit mehr als sechs Ringgliedern nur schwer aus acyclischen Verbindungen bilden.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn es sich, wie in den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Fällen, um den Übergang eines Ringsystems in das nächst höhere, also um Einfügung eines neuen Ringgliedes in ein bereits bestehendes Ringsystem handelt. Betrachtet man z. B. die spannungsfreien Formen des Cyclohexan- und Cycloheptanringes, wie sie durch nachstehende Skizzen veranschaulicht werden, so

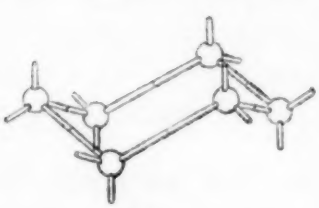


Abb. 1.

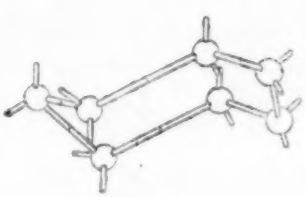


Abb. 2.

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 316 (1922). [2]) Ebenda **98**, 352 (1918).

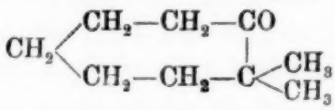
erkennt man, daß die Einschiebung eines neuen Ringgliedes keine große Lageveränderung der Atome im ursprünglichen Ringsystem erfordert.

So wird es verständlich, daß die Übergänge von Verbindungen mit sechs- und siebengliedrigem Ringsystem in die ringhomologen Verbindungen mit sieben bzw. acht Ringgliedern häufig, wie z. B. in den in der vorliegenden Arbeit besprochenen Fällen, mit geradezu überraschender Leichtigkeit vor sich gehen[1]), während die Synthese dieser Ringsysteme aus acyclischen Verbindungen meist unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet.

Experimenteller Teil.

I. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol-1.

2,2-Dimethylcycloheptanon-1,



Wie von H. Meerwein und Kremers[2]), sowie von Tarbouriech[3]) gefunden wurde, entsteht das 2,2-Dimethylcycloheptanon neben dem 1,1-Methylacetylcyclohexan bei der Pinakolinumlagerung des as-Dimethylpentamethylenglykols.

Zur Umlagerung wurde das verflüssigte Glykol in die zehnfache Menge eiskalter Schwefelsäure eingetragen, nach eintägigem Stehen in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Mit dem Keton gehen noch geringe Mengen ungesättigter, nicht polymerisierter Kohlenwasserstoffe über, die durch Behandlung mit Kaliumpermanganat bis zu bleibender Rotfärbung und nochmaliger Wasserdampfdestillation entfernt wurden. Das so gewonnene Ketongemisch war frei von Kohlenwasserstoffen. Aus 400 g as-Dimethyl-pentamethylenglykol

[1]) Vgl. z. B. Wallach, Ann. Chem. **353**, 332 (1907); **312**, 171 (1900); Baeyer und Villiger, Ber. **32**, 2628 (1899); **33**, 860 (1900).

[2]) Ann. Chem. **396**, 233 (1913).

[3]) Compt. rend. **156**, 75 (1914).

wurden 150 g Ketongemisch vom Siedep. 71,8—72,2° unter 13 mm Druck erhalten.

$d_4^{22} = 0{,}9189$; $n_D^{22} = 1{,}45590$.

0,1354 g gaben 0,3825 g CO_2 und 0,1348 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O$:		Gefunden:
C	77,07	77,07 %
H	11,50	11,14 „

Versuche, die Ausbeute an Keton zu erhöhen, bzw. das Verhältnis der beiden isomeren Ketone zueinander durch Behandlung des as-Dimethyl-pentamethylenglykols mit andern wasserabspaltenden Mitteln zu verändern, führten nicht zum Erfolg.

Zur Gewinnung des 2,2-Dimethylcycloheptanons wird das Ketongemisch mit überschüssigem Natriumhypobromit erhitzt, wobei das beigemengte 1,1-Methylacetylcyclohexan unter Abspaltung von Bromoform in die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure übergeht.

150 g Ketongemisch werden mit einer aus 675 g Brom, 520 g Natriumhydroxyd und 10 Liter Wasser hergestellten Natriumhypobromitlösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade unter kräftigem Rühren erwärmt. Sobald das Gemisch heiß ist, macht sich das Eintreten der Reaktion durch lebhafte Abspaltung von Bromoform bemerkbar. Die Erwärmung dauerte insgesamt eine halbe Stunde. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende 2,2-Dimethylcycloheptanon fraktioniert. Siedep. 71° unter 12 mm Druck. Ausbeute 35 g.

Das auf diesem Wege erhaltene, noch nicht völlig reine 2,2-Dimethylcyclohexanon wird zur vollständigen Reinigung in üblicher Weise in das Semicarbazon verwandelt. Die Semicarbazonbildung ist nach zwei Tagen beendigt. Das Semicarbazon krystallisiert aus mäßig verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 169—170° (Tarbouriech 176°). Es ist im Gegensatz zu dem weiter unten beschriebenen Semicarbazon des 1,1-Methylacetylcyclohexans in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0,2030 g gaben 37 ccm N bei 13° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}N_3O$:		Gefunden:
N	21,35	21,07 %.

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit der zehnfachen Menge zehnprozentiger Schwefelsäure regenerierte 2,2-Dimethylcycloheptanon geht bei 190° als farblose, stark kampferartig riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 32 g.

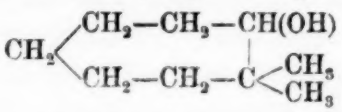
$$d_4^{20} = 0{,}9205; \qquad n_D^{20} = 1{,}45694.$$

0,2530 g gaben 0,7146 g CO_2 und 0,2580 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O$:		Gefunden:
C	77,07	77,06 %
H	11,50	11,41 „
M.R.$_D$	41,57	41,46 .

Das Oxim des 2,2-Dimethylcycloheptanons wurde durch Erwärmen des Ketons mit Chlorzinkhydroxylamin auf dem Wasserbade dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in quadratischen Tafeln vom Schmp. 83—85° (Tarbouriech 85°).

2,2-Dimethylcycloheptanol,



20 g 2,2-Dimethylcycloheptanon werden in 200 ccm Äther gelöst und mit 20 g Natrium unter Zutropfenlassen von Wasser reduziert. Die ätherische Lösung färbt sich zunächst gelb, wird gegen Ende der Reaktion jedoch wieder farblos. Sobald alles Natrium verbraucht ist, wird die ätherische Lösung von der alkalischen Lauge getrennt, letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das zurückbleibende 2,2-Dimethylcycloheptanol im Vakuum destilliert. Es geht unter 13 mm Druck bei 86,8—87,2° als dickflüssiges Öl von schimmelartigem Geruch über. Im Kältegemisch erstarrt es nicht. Ausbeute 16 g.

$$d_4^{20} = 0{,}9345; \qquad n_D^{20} = 1{,}47478.$$

0,1714 g gaben 0,4780 g CO_2 und 0,1938 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O$:		Gefunden:
C	75,98	76,08 %
H	12,76	12,65 „
M.R.$_D$	43,08	42,81 „ .

Zur Charakterisierung wurde das 2,2-Dimethylcycloheptanol durch kurzes Erwärmen mit Phenylisocyanat in sein Phenylurethan übergeführt. Die beim Erkalten rasch erstarrende Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; lange Nadeln vom Schmp. 100—101°.

Wasserabspaltung aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol-1.

34 g 2,2-Dimethylcycloheptanol werden mit 70 g geschmolzenem und gepulvertem Chlorzink 20 Minuten lang im Paraffinbad auf 180° erhitzt und der entstandene Kohlenwasserstoff nach Zusatz von 20 g frischem Chlorzink abdestilliert. Ausbeute 24 g = 80% der Theorie. Zur Reinigung wird der Kohlenwasserstoff nach dem Trocknen über Chlorcalcium einige Zeit über Natrium gekocht und dann abdestilliert. Er geht als farbloses, schwach terpenartig riechendes, leichtbewegliches Öl zwischen 155,1—156,3° über.

$$d_4^{20} = 0{,}8274; \qquad n_D^{20} = 1{,}46073.$$

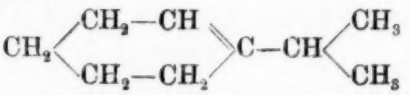
Berechnet für C_9H_{16}:		Gefunden:
M.R.$_D$	41,09	41,15.

Der Kohlenwasserstoff addiert in Chloroformlösung leicht zwei Atome Brom. Das entstandene Dibromid konnte jedoch nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Dagegen entsteht leicht und in befriedigender Ausbeute ein gut krystallisierendes, haltbares Nitrosochlorid.

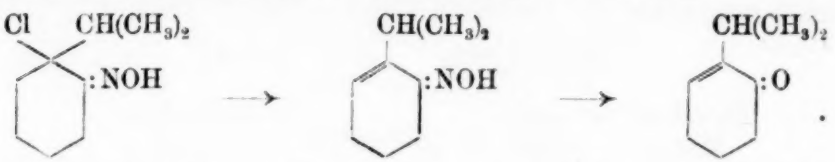
Zu diesem Zwecke werden 10 ccm Kohlenwasserstoff in 25 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm frisch destilliertem Äthylnitrit versetzt und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln ein Gemisch von 21 ccm rauchender Salzsäure und 21 ccm Eisessig mittels eines Kapillarhebers innerhalb zwei Stunden zugegeben. Die Lösung färbt sich dunkelblau unter Abscheidung eines hellblauen krystallinischen Nitrosochlorids, dem geringe Mengen eines dunkelblau gefärbten Öles beigemengt sind. Durch Absaugen und Waschen mit Alkohol wurden 5 g eines anfänglich dunkelblauen, nach und nach farblos werdenden Nitrosochlorids erhalten. Dasselbe läßt sich aus Chloroform, Benzol und Essigester umkrystallisieren. Hierbei zeigt es sich, daß das Nitrosochlorid aus einem Ge-

misch von zwei Isomeren besteht. Durch fraktionierte Krystallisation erst aus Chloroform, dann aus Benzol erhält man farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 128,5°.

Dieses Nitrosochlorid erwies sich als identisch mit dem von Wallach[1]) dargestellten Nitrosochlorid des Δ'-Isopropylcyclohexens



Das nach der Wallachschen Vorschrift dargestellte Vergleichspräparat ergab mit dem unsrigen keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Erhitzen des Nitrosochlorids mit Natriumacetat und Eisessig und darauffolgende Spaltung des entstehenden Oxims mit verdünnter Schwefelsäure gewannen wir nach den Angaben von Wallach das pfeffermünzartig riechende 2-Isopropyl-Δ^2-cyclohexenon-1, das durch das bei 165° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurde:



Für diese Umwandlungen kann man ohne weitere Reinigung das Gemisch der Nitrosochloride verwenden, da das isomere Nitrosochlorid beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig anscheinend völlig verharzt.

Aus den bei der Gewinnung des Nitrosochlorids des Δ'-Isopropylcyclohexens abfallenden Krystallisationsmutterlaugen läßt sich ein zweites, bei etwa 118° schmelzendes Nitrosochlorid isolieren, das wahrscheinlich das noch nicht vollkommen reine Nitrosochlorid des 1,2-Dimethyl-Δ'-cycloheptens darstellt. Wir haben auf einen weiteren Abbau dieses Nitrosochlorids verzichtet, da keine Aussicht bestand, durch denselben zu bekannten Verbindungen zu gelangen.

Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittels Ozon.

14 g des Kohlenwasserstoffgemisches werden in der doppelten Menge Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis-

[1]) Ann. Chem. **360**, 69 (1908).

wasser der Einwirkung von Ozon unterworfen. Die Beendigung der Reaktion läßt sich an dem plötzlichen Aufhören der während der ganzen Ozonisation auftretenden Nebelbildung erkennen. Das entstandene Ozonid wird durch vorsichtiges Erhitzen der Eisessiglösung bis zur Beendigung der Sauerstoffentwicklung zerlegt, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und die neutralen Oxydationsprodukte der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Aus der Sodalösung scheiden sich beim Ansäuern die sauren Oxydationsprodukte ab, die ebenfalls mit Äther aufgenommen werden.

Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden neutralen Oxydationsprodukte (8 g) erstarren beim Abkühlen krystallinisch. Sie werden zweckmäßig im Vakuum destilliert, wobei sie fast vollständig unter 14 mm Druck zwischen 120—134° als schwach gelblich gefärbtes, sofort erstarrendes Öl übergehen. Durch Krystallisation aus wenig niedrig siedendem Petroläther erhält man die Verbindung in Form farbloser Blättchen vom Schmp. 48°. Mit Semicarbazid bildet sich leicht ein Disemicarbazon von der Zusammensetzung $C_9H_{16}(N.NHCONH_2)_2$, das aus stark verdünntem Alkohol in undeutlichen Krystallen vom Schmp. 197—198° unter Zersetzung erhalten wird.

0,1019 g gaben 27,4 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_6$:		Gefunden:
N	31,15	30,71 %.

Der neutrale Anteil der Oxydationsprodukte besteht also im wesentlichen aus einem Diketon der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_2$. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Blaise und Köhler[1]) durch Umsetzung von Pimelinsäurechlorid mit Zinkmethyl erhaltenen 2,7-Diketononan

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

Ein nach den Angaben der genannten Autoren dargestelltes Vergleichspräparat zeigte das gleiche Aussehen, schmolz bei 47° und gab mit dem bei der Oxydation erhaltenen Diketon keine Schmelzpunktserniedrigung. Mit Semicarbazid wurde das gleiche Disemicarbazon vom Schmp. 197—198° unter Zersetzung erhalten.

[1]) Bull. soc. chim. [4] 5, 681 (1909).

Zur weiteren Identifizierung haben wir das 2,7-Diketononan nach den Angaben von Perkin[1]) sowie Blaise und Köhler[2]) durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Destillation mit Wasserdampf in das 1-Methyl-2-acetyl-Δ'-cyclohexen übergeführt:

Aus beiden Diketonen, dem synthetischen, wie dem durch Abbau gewonnenen, wurde das gleiche ungesättigte Keton erhalten, dessen Semicarbazon nach der Krystallisation aus Alkohol bei 207—209° unter Zersetzung schmolz.

0,0596 g gaben 12 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{17}ON_3$:		Gefunden:
N	21,57	22,99 % .

Das 2,7-Diketononan verdankt seine Entstehung der Oxydation des 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten:

dessen Vorhandensein in dem Kohlenwasserstoffgemisch damit erwiesen ist.

Die bei der Ozonisation erhaltenen sauren Oxydationsprodukte (4,5 g) werden im Vakuum destilliert, wobei die Säure unter 18 mm Druck zwischen 185—190° als farbloses Öl übergeht. Die Säure liefert nach mehrtägigem Stehen mit Semicarbazid ein Semicarbazon, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 150—151° erhalten wird.

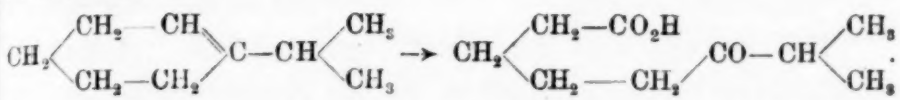
I. 0,1179 g gaben 19,1 ccm N bei 22° und 750 mm.
II. 0,3165 g verbrauchten 13,8 ccm n/10 Lauge.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}O_3N_3$:	Gefunden: I.	II.	
N	18,37	18,50	—	%
Äquiv.	229,3	—	229,3	.

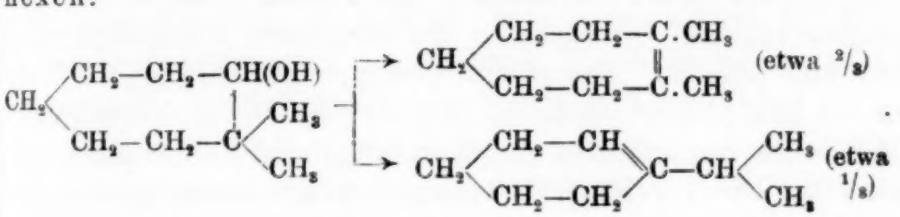
Die Verbindung stellt also das Semicarbazon einer Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_9H_{16}O_3$ dar. Da bereits durch die Darstellung des Nitrosochlorids die Anwesenheit

[1]) Journ. Chem. Soc. **55**, 335 (1889); **57**, 16 (1890).
[2]) Bull. soc. chim. [4] **7**, 660 (1910).

des Δ'-Isopropylcyclohexens im Kohlenwasserstoffgemisch nachgewiesen war, lag es nahe anzunehmen, daß die Ketonsäure diesem Kohlenwasserstoff ihre Entstehung verdankt. In der Tat erhielten wir bei der Ozonisation des nach den Angaben von Wallach dargestellten Δ'-Isopropylcyclohexens die gleiche Ketonsäure

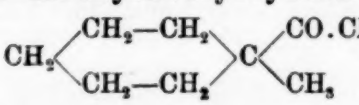


Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde wiederum bei 150° gefunden; der Mischschmelzpunkt der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate zeigte keine Abweichung. Die bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches erhaltene Ketonsäure ist also δ-Isobutyryl-n-valeriansäure. Ihre Entstehung bestätigt die schon durch die Darstellung des Nitrosochlorids bewiesene Anwesenheit des Δ'-Isopropylcyclohexens in dem untersuchten Kohlenwasserstoffgemisch. Dasselbe besteht also aus etwa $^2/_3$ 1,1-Dimethyl-Δ'-cyclohepten und etwa $^1/_3$ Δ'-Isopropylcyclohexen:



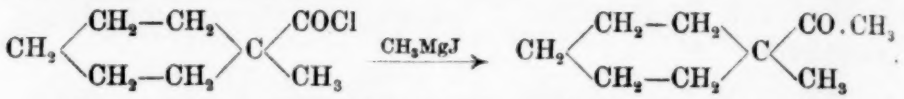
II. Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan.

1,1-Methylacetylcyclohexan,



Nachdem sich gezeigt hatte, daß es nicht möglich ist, das bei der Pinakolinumlagerung des as-Dimethyl-pentamethylenglykols entstehende Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan durch fraktionierte Krystallisation ihrer Oxime oder Semicarbazone quantitativ zu trennen, gingen wir dazu über, das 1,1-Methylacetylcyclohexan auf synthetischem Wege aufzubauen. Dies gelang ohne Schwierig-

keiten durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf 1,1-Methyl-cyclohexan-carbonsäurechlorid bei tiefer Temperatur nach dem von Grignard und Rost[1]) für ähnliche Fälle ausgearbeiteten Verfahren



Den größten Teil der hierfür erforderlichen 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure erhielten wir als Nebenprodukt bei der Reindarstellung des 2,2-Dimethylcycloheptanons. Die bei der Oxydation des aus dem as-Dimethylpentamethylenglykol erhaltenen Pinakolingemisches mit Natriumhypobromit abfallende alkalische Oxydationsflüssigkeit wird zu diesem Zwecke mit schwefliger Säure oder mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit angesäuert, wobei sich die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure als rasch erstarrendes Öl abscheidet. Aus 150 g des Ketongemisches werden 45 g 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure erhalten.

Eine geringe Menge der Säure wurde nach der Vorschrift von J. Gutt[2]) aus Cyclohexanon durch Behandlung mit Methylmagnesiumjodid, Umwandlung des erhaltenen 1,1-Methylcyclohexanols (Sdp. 64° bei 16 mm Druck, Erstarrungspunkt 25°) in 1,1-Methylchlorcyclohexan (Sdp. 87° bei 102 mm Druck) und Behandeln des letzteren mit Magnesium und Kohlensäure dargestellt. Die 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure schmilzt bei 38—39° und siedet bei 137—138° unter 24 mm Druck.

Zur Umwandlung in das Chlorid wurden 45 g 1,1-Methylcyclohexancarbonsäure mit 65 g Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Das entstandene Chlorid wird von der phosphorigen Säure abgegossen und im Vakuum destilliert. Sdp. 86,5° bei 23 mm Druck.

Zu einer auf −15° abgekühlten Lösung von 40 g Methylcyclohexancarbonsäurechlorid in 80 ccm Äther läßt man unter kräftigem Rühren langsam eine aus 7,2 g Magnesium, 150 ccm Äther und 44,1 g Jodmethyl bereitete Lösung von Methylmagnesiumjodid zutropfen. Nach vorübergehender Rotfärbung des Reaktionsgemisches scheidet sich ein grauer krystallinischer Niederschlag ab, der gegen Schluß der Reaktion in eine halb-

[1]) Compt. rend. **153**, 772 (1911). [2]) Ber. **40**, 2069 (1907).

feste, schmierige Masse übergeht. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eiswasser entzieht man der ätherischen Lösung das nicht in Reaktion getretene Säurechlorid durch längeres Schütteln mit Sodalösung, trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium und destilliert das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende 1,1-Methylacetylcyclohexan im Vakuum. Es geht bei 67—70° bei 13 mm Druck als farblose, stark campherartig riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 30 g.

Zur weiteren Reinigung wurde das Keton in das Semicarbazon verwandelt. Dasselbe bildet sich rasch. Aus hochsiedendem Ligroin krystallisiert es in dicken Nadeln vom Schmp. 186° (Tarbouriech 158°). Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

0,1244 g gaben 23,6 ccm N bei 26° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}ON_3$:		Gefunden:
N	21,35	21,63 %.

Zur Abscheidung des 1,1-Methylacetylcyclohexans wurde das Semicarbazon durch Destillation mit der 10fachen Menge 10prozent. Schwefelsäure zerlegt. Man erhält so das 1,1-Methylacetylcyclohexan als farbloses, leicht flüchtiges, stark campherartig riechendes Öl vom Siedep. 186,5—187°.

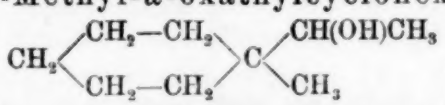
$$d_4^{20} = 0{,}9178; \quad n_D^{20} = 1{,}45484.$$

0,1313 g gaben 0,3736 g CO_2 und 0,1364 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O$:		Gefunden:
C	77,07	77,63 %
H	11,50	11,62 „
M.-R.$_D$	41,57	41,41 .

Das durch Erwärmen mit Chlorzinkhydroxylamin auf dem Wasserbade erhaltene Oxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmp. 38 bis 39° (Tarbouriech 45°). Es ist äußerst leicht löslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln.

1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan,



Die Reduktion des 1,1-Methylacetylcyclohexans zum 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan wurde in gleicher Weise, wie oben

beim 2,2-Dimethylcycloheptanon beschrieben, ausgeführt. Aus 18 g Keton wurden 15 g Alkohol erhalten. Das 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl von dem für die Pinakolinalkohole charakteristischen, schimmelartigen Geruch. Siedep.$_{13}$ 87,5°.

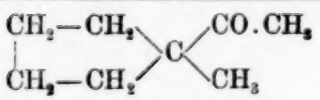
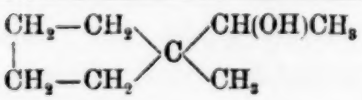
$$d_4^{20} = 0{,}9312; \qquad n_D^{20} = 1{,}47203.$$

0,1655 g gaben 0,4594 g CO_2 und 0,1899 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O$:		Gefunden:
C	75,98	75,73 %
H	12,76	12,84 „
M.R.$_D$	43,08	42,74 .

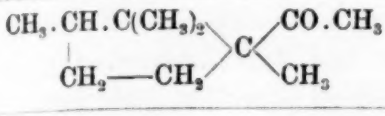
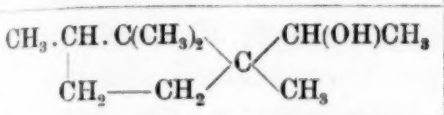
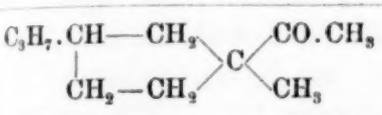
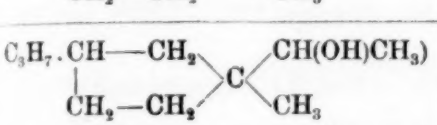
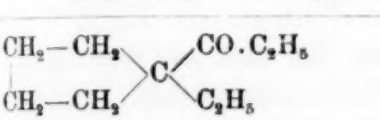
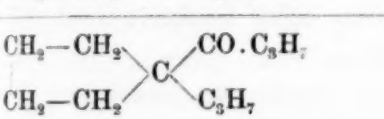
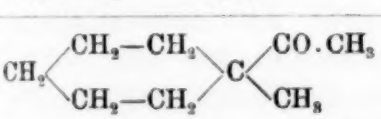
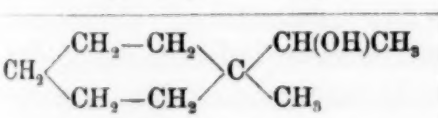
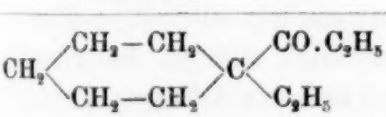
Das Phenylurethan des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexans konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Bemerkenswert ist die recht erhebliche Depression der Molekularrefraktion des 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexans. Da mehr oder weniger starke Depressionen bei allen bisher untersuchten extracyclischen Pinakolinen und Pinakolinalkoholen beobachtet wurden, muß man annehmen, daß es sich hierbei um einen jener geringfügigen strukturellen Einflüsse auf den sonst additiven Charakter der Molekularrefraktion handelt, die in den letzten Jahren von K. v. Auwers[1]) eingehend untersucht werden. In folgender Tabelle sind die Molekularrefraktionen (M.R.$_D$), ihre in diesem Falle negativen Exaltationen (E.M.$_D$), und die spezifischen Exaltationen (E.Σ_D)[2]) der bisher untersuchten extracyclischen Pinakoline und Pinakolinalkohole zusammengestellt:

Strukturformel	M.R.$_D$ ber.	M.R.$_D$ gef.	E.M.$_D$	E.Σ_D
	36,95	36,73	−0,22	−0,17
	38,47	38,08	−0,39	−0,30

[1]) Ber. **46**, 502 (1913); vgl. auch Auwers u. Lange, Ann. Chem. **401**, 310 (1915); **409**, 162 (1915); Meerwein, ebenda **419**, 153 (1919).

[2]) Auwers u. Eisenlohr, Ber. **43**, 809 (1910).

Strukturformel	M.R.$_D$ ber.	M.R.$_D$ gef.	E.M.$_D$	E.Σ_D
	50,81	50,35	−0,46	−0,29
	52,32	51,46	−0,86	−0,50
	50,81	50,76	−0,05	−0,03
	52,32	52,29	−0,03	−0,02
	46,19	45,80	−0,39	−0,25
	55,42	55,26	−0,16	−0,09
	41,57	41,41	−0,16	−0,11
	43,08	42,74	−0,34	−0,24
	50,81	50,46	−0,35	−0,21

Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthyl-cyclohexan.

Die Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan wurde in derselben Weise wie beim 2,2-Dimethylcycloheptanol durch Erhitzen mit Chlorzink ausgeführt. Aus 18 g 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan wurden 13 g Kohlenwasserstoff erhalten, entsprechend 81% der Theorie. Derselbe wurde einige Zeit über Natrium gekocht und dann abdestilliert. Er geht bei 154—156,5° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über.

$d_4^{20} = 0{,}8270$; $n_D^{20} = 1{,}46083$.

Berechnet für C_9H_{16}:		Gefunden:
M.R.$_D$	41,09	41,17 .

Der Nachweis, daß in diesem Kohlenwasserstoff ein Gemisch von Δ'-Isopropylcyclohexen und 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten vorliegt, wurde in der gleichen Weise wie bei dem aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnenen Kohlenwasserstoff geführt. Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid erhielten wir wiederum ein Gemisch zweier Nitrosochloride, von denen der in Benzol schwer lösliche Anteil, der in diesem Falle in überwiegender Menge entstand, sich als das Nitrosochlorid des Δ'-Isopropylcyclohexens vom Schmp. 129—130° erwies.

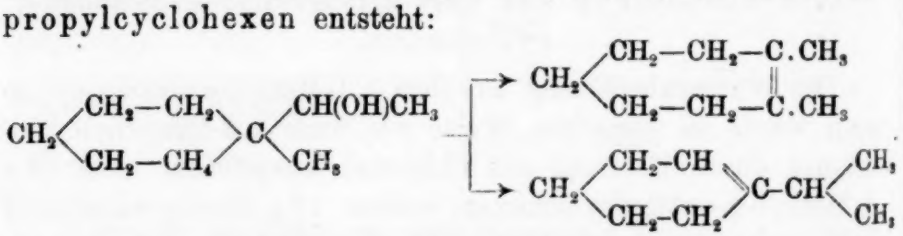
Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches mittels Ozon.

Auch hier wurde genau so, wie bei dem aus dem 2,2-Dimethylcycloheptanol gewonnenen Kohlenwasserstoff verfahren. Aus 11,5 g Kohlenwasserstoff wurden 5,7 g neutrale und 4,7 g saure Oxydationsprodukte erhalten.

Der neutrale Anteil lieferte nach der Reinigung das 2,7-Diketononan vom Schmp. 45°. Sein Disemicarbazon schmolz bei 197°, der Schmelzpunkt des aus dem Diketon durch Wasserabspaltung erhaltenen 1,2-Methylacetyl-Δ'-cyclohexen-semicarbazons wurde zu 205° gefunden.

Die sauren Oxydationsprodukte lieferten die δ-Isobutyryl-n-valeriansäure von den angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt ihres Semicarbazons lag bei 149—150°.

Aus diesem Oxydationsergebnis folgt, daß bei der Wasserabspaltung aus dem 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan ebenfalls ein Gemisch von 1,2-Dimethyl-Δ'-cyclohepten und Δ'-Isopropylcyclohexen entsteht:



Das Mengenverhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe scheint in diesem Falle annähernd gleich zu sein.

Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphto-α-pyronen, Oxynaphto-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen.

Von

Julius Tröger und **Richard Dunkel.**

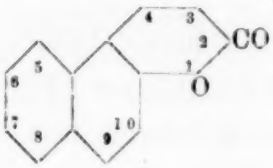
[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. August 1922.)

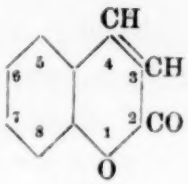
Durch die Arbeit von J. Tröger und Fr. Bolte[1]) ist gezeigt worden, daß die auf Arylsulfonessigsäuren ausgedehnte Perkinsche Synthese bei Anwendung von Salicylaldehyd bzw. Resorcylaldehyd dann einen sehr glatten Reaktionsverlauf ermöglicht, wenn man statt der reinen Arylsulfonessigsäure ein Gemisch derselben mit $^1/_3$ ihres Natriumsalzes verwendet. Bei richtiger Wahl der Essigsäureanhydridmenge tritt oft schon, wenn man einige Minuten lang die Komponenten auf dem Wasserbade erhitzt, eine mehr oder minder vollkommene Abscheidung des Reaktionsproduktes ein. Hierin unterscheidet sich die auf die Arylsulfonessigsäuren ausgedehnte Synthese von der ursprünglichen Perkinschen Synthese, daß bei letzterer längeres und vor allem höheres Erhitzen angewandt wird. Im Anschluß an die oben genannte Mitteilung sind weitere Kondensationsversuche der Arylsulfonessigsäuren mit β-Naphtolaldehyd, 2, 6 - Dioxynaphtalinaldehyd, 2, 7 - Dioxynaphtalinaldehyd und mit den drei Trioxybenzaldehyden, dem Pyrogallol-, Phloroglucin- und Oxyhydrochinonaldehyd angestellt und lehren diese Versuche, daß beim β-Naphtolaldehyd die Reaktionsgeschwindigkeit am größten ist, da schon die Bildung des Reaktionsproduktes in der Kälte eintritt. Aber auch bei den anderen Aldehyden findet eine glatte Umsetzung bereits nach kurzem Erhitzen statt und man gelangt zu den Acetylverbin-

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 163 (1921).

dungen bzw. zu den freien Pyronen, wenn in letzteren keine OH-Gruppe enthalten ist. Unter Zugrundelegung der Formel I kommt man, wenn man bei der Pyronsynthese von



I.



II.

dem β-Naphtolaldehyd ausgeht, zu einem 3-Arylsulfonnaphto-α-pyron, bei Anwendung von 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd zu einem 7-Oxy-3-arylsulfonnaphtopyron, während mit 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd ein 6-Oxy-3-arylsulfonnaphtopyron entsteht. Unter Zugrundelegung der Formel II für das Cumarin erhält man aus Arylsulfonessigsäuren und Oxyhydrochinonaldehyd ein 3-Arylsulfon-6,7-dioxycumarin oder 3-Arylsulfonäsculetin, mit Pyrogallolaldehyd ein 3-Arylsulfon-7,8-dioxycumarin oder 3-Arylsulfondaphnetin und mit Phloroglucinaldehyd ein 3-Arylsulfon-5,7-dioxycumarin. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind gut krystallisierende, hochschmelzende Körper. Die Oxynaphtopyronderivate bzw. deren Acetylverbindungen sind lebhaft gelb gefärbt, auch die freien Dioxycumarinderivate zeigen eine hellgelbe Farbe, während deren Acetylverbindungen farblos sind. Mit Ausnahme der aus Phloroglucinaldehyd erhaltenen 3-Arylsulfon-5,7-dioxycumarine und der Arylsulfonoxynaphtopyrone zeigen alle in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen eine ausgesprochene Fluorescenz. Auffallend ist hierbei, daß die alkalischen Lösungen solcher Körper nicht fluoreszieren. Nach den Untersuchungen von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) geben die Arylsulfoncumarine keine fluoreszierenden Lösungen, während die 3-Arylsulfon-7-oxycumarine gelbgefärbte alkalische und stark blau fluoreszierende Lösungen geben. Spaltet man bei den Arylsulfonnaphtopyronen und den Arylsulfonoxynaphtopyronen den Pyronkern durch Einwirkung von Laugen verschiedener Konzentration auf, so erhält man neben dem Aldehyd, aus dem das Pyron gebildet war, als Spaltungsprodukt der zweiten Komponente, der Arylsulfonessigsäure ein Arylmethylsulfon. Die Spaltung der in

dieser Arbeit neben den Naphtopyronderivaten beschriebenen Dioxycumarinderivate ist noch nicht ganz geklärt. Zur Aufspaltung solcher Pyronringe war mindestens 20 prozent. Lauge nötig, doch konnte bisher weder ein Sulfon noch ein Styrolderivat, wie sie nach J. Tröger und Fr. Bolte bei den Arylsulfonoxycumarinen erhalten wurden, isoliert werden. Aus Mangel an Material sind daher diese Versuche nur als orientierende anzusehen.

Experimenteller Teil.

Die zu nachstehender Untersuchung erforderlichen Arylsulfonessigsäuren RSO_2CH_2COOH, von denen die Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure zur Verwendung kam, sind nach der Methode von Gabriel[1]) aus monochloressigsaurem Natrium und den entsprechenden sulfinsauren Salzen bereitet, alle zu der Synthese benutzten Aldehyde nach der Gattermannschen[2]) Aldehydsynthese unter Anwendung von wasserfreier Blausäure. Bei Darstellung der letzteren sind wir insofern von der Gattermannschen Vorschrift ein wenig abgewichen, als wir an Stelle der 3 vorgeschriebenen, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllten Röhren eine kleine, etwa $^3/_4$ mit Chlorcalcium gefüllte Woulffsche Flasche benutzten und hieran noch ein Chlorcalciumrohr anschlossen, das direkt in den Kühler mündete. Die in die Woulffsche Flasche eintretenden warmen Dämpfe erwärmten diese Flasche hinreichend, um die wasserfreie Blausäure wieder auszutreiben und die Bildung der wasserfreien Säure vollzieht sich in dieser Weise sehr glatt.

3-Benzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{12}SO_4$, enthält $C_6H_5SO_2$ in 3 (vgl. Formel I). Schon beim Zusammenfügen äquivalenter Mengen β-Naphtolaldehyd und Benzolsulfonessigsäure ($^1/_3$ davon in Form des Natriumsalzes verwendet) mit Essigsäureanhydrid trat bereits in der Kälte die Reaktion ein, zu deren Vollendung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Auf 1,5 g Aldehyd wurden 1,33 g Säure, 0,74 g Natriumsalz und 5 ccm Essigsäureanhydrid benutzt. Das Reaktions-

[1]) Ber. **14**, 833 (1881).
[2]) Ann. Chem. **357**, 314 (1907).

produkt bildet einen gelbroten Krystallbrei, der nach scharfem Absaugen, aus Eisessig in hellgelben Krystallen erhalten wird. Besser noch zum Umkrystallisieren eignet sich Anilin, worin das Produkt leicht löslich ist und auf Zusatz von Methylalkohol in hellgelben derben Prismen vom Schmp. 258° erhalten wird. In Alkohol, Essigsäure, Aceton ist das Pyronderivat verhältnismäßig schwer löslich. Seine Lösungen, ausgenommen derjenigen in Anilin, zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz und sind gelb gefärbt. In Ätzalkalien löst sich beim längeren Erhitzen der Körper mit orangeroter Farbe auf.

I. 0,2256 g gaben 0,5634 g CO_2 und 0,0804 g H_2O.
II. 0,1420 g „ 0,1024 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	67,82	68,11	— %
H	3,56	3,9	— „
S	9,81	—	9,92 „ .

3-p-Toluolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{20}H_{14}SO_4$, aus β-Naphtolaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäure analog der Benzolverbindung erhalten. Man benutzt so viel Anhydrid, daß die festen Komponenten eben damit in Lösung gehen. Das als dicken Krystallbrei erhältliche Reaktionsprodukt krystallisiert man aus Anilin, dem man etwas Alkohol zugibt, um. Man erhält so hellgelbe balkenförmige Prismen vom Schmp. 275°. Die Lösungen dieses Pyronderivates in Alkohol, Aceton und Eisessig sind gelb gefärbt und zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz. In Ätzalkalien löst sich die Verbindung nur nach längerem Erhitzen mit orangeroter Farbe.

I. 0,2090 g gaben 0,5256 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
II. 0,1346 g „ 0,0904 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	68,57	68,58	— %
H	4,00	4,17	— „
S	9,15	—	9,22 „ .

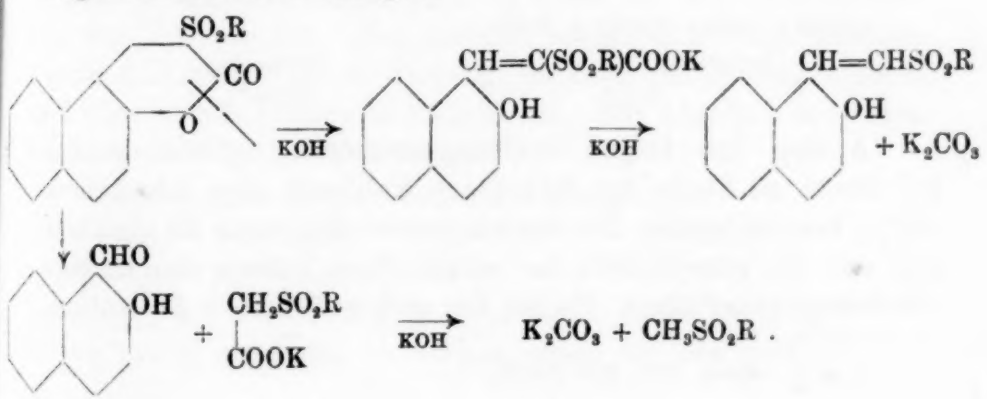
3-p-Chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{11}SO_4Cl$. Diese Verbindung wird aus p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten. Man gewinnt sie nach dem Umkrystallisieren aus mit Alkohol versetztem Anilin in kleinen schön gelbgefärbten, bei 285° schmelzenden Prismen. Die Lösungen in Alkohol, Aceton

und Eisessig zeigen prachtvolle blaue Fluorescenz. Von Ätzalkalien wird die Verbindung nur nach längerem Erhitzen mit orangeroter Farbe gelöst.

I. 0,2208 g gaben 0,4990 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.
II. 0,2348 g „ 0,0944 g AgCl.
III. 0,2342 g „ 0,1490 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	61,54	61,64	—	—	%
H	2,96	3,35	—	—	„
S	8,61	—	—	8,72	„
Cl	9,58	—	9,94	—	„ .

Versuche, in den Arylsulfonnaphto-α-pyronen den Pyronring aufzuspalten. Nach den von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) bei den Arylsulfoncumarinen und Arylsulfonoxycumarinen gemachten Erfahrungen führt eine Aufspaltung des Pyronringes dieser Verbindungen weder zu einer entsprechenden Cumarin- noch Cumarsäure, da die entstandene Cumarinsäure, so lange sie noch als Salz vorliegt, beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung das Ausgangsmaterial, d. h. das Pyronderivat zurückliefert, oder, wenn Alkali länger einwirkt, neben Alkalicarbonat ein Styrolderivat entsteht. Ist die Lauge von sehr hoher Konzentration (30—40%), so kann der Pyronkern auch in seine Komponenten, d. h. Aldehyd und Arylsulfonessigsäure gespalten werden, wobei dann allerdings die letztere weiter in Alkalicarbonat und Arylmethylsulfon zerfällt. Nie wurde ein Cumarsäurederivat erhalten, da freie Arylsulfoncumarin- bzw. -cumarsäuren nicht existenzfähig zu sein scheinen. Die Spaltung der Arylsulfonnaphto-α-pyrone konnte nach folgendem Schema erfolgen:



Der von E. Biilmann[1]) zur Umwandlung von Cumarin in Cumarsäure eingeschlagene Weg läßt sich in der von genanntem Verfasser angewandten Form nicht einschlagen, da die Arylsulfonnaphto-α-pyrone in Alkohol zu schwer löslich sind. Es ist deshalb nur das Verhalten der obengenannten Naphtopyrone gegen Kalilauge verschiedener Konzentration (10—30%) untersucht worden. Je 2 g des Pyronderivates wurden mit 30 ccm einer 30prozent. wäßrigen Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, an Stelle des Ausgangsmaterials entsteht hierbei ein rotgelbes Öl, das aber auf weiteren Zusatz von Lauge in Lösung geht. Aus der alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol bei allen drei Pyronen dieselbe schwefelfreie Substanz, nämlich den 81° schmelzenden β-Oxynaphtaldehyd lieferte, was durch verschiedene Proben und die Analyse bestätigt wird.

0,2001 g gaben 0,5636 g CO_2 und 0,0862 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6(OH)COH$:		Gefunden:
C	76,7	76,81%
H	4,65	4,82 „ .

Das zweite Spaltungsprodukt ist ein Sulfon, das aus der bei Aufspaltung des Naphtopyronringes resultierenden Arylsulfonessigsäure durch Abgabe von CO_2 resultiert. So konnte das bei 88° schmelzende Methylphenylsulfon, $CH_3SO_2C_6H_5$, nachgewiesen werden, als die bei 3-Benzolsulfonnaphto-α-pyron mit Kalilauge erhaltene Lösung vor dem Ansäuern ausgeäthert wurde. Der Äther entzieht der Flüssigkeit das Sulfon, das nach Abdunsten des Äthers aus Wasser in farblosen derben Nadeln erhalten wurde. Eine Schwefelbestimmung zeigt, daß das erwartete Sulfon vorliegt.

0,2588 g gaben 0,3869 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
S	20,51	20,54% .

Analog den obigen Spaltungsversuchen verliefen solche, bei denen an Stelle der 30prozent. Kalilauge eine schwächere (10%) benutzt wurde. Die Spaltungsprodukte waren die gleichen, nur war bis zum Eintritt der vollständigen Lösung eine längere Erhitzungsdauer nötig. Da bei den gelb gefärbten 3-Arylsulfon-

[1]) Ann. Chem. 388, 259 (1912).

cumarinen (vgl. J. Tröger und Fr. Bolte, a. a. O.) Fluorescenzerscheinungen an deren Lösungen nicht beobachtet wurden, während die intensiv gelben Lösungen der entsprechenden Oxycumarin- oder Umbelliferonderivate prächtig blaue Fluorescenz zeigen, so war anzunehmen, daß die Einführung einer Hydroxylgruppe in die 3-Arylsulfonnaphto-α-pyrone deren Fluorescenzerscheinungen nicht vermindern würde. Es sind deshalb einige Arylsulfonoxynaphto-α-pyrone, ausgehend von dem 2,6- und dem 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd dargestellt und untersucht worden. Zur Gewinnung dieser Aldehyde dienten 2,6- bzw. 2,7-Dioxynaphtalin, von denen das letztere ein Handelspräparat, das erstere aus der Schäfferschen β-Naphtolsulfosäure durch Ätzkalischmelze erhalten wurde. Entgegen der Behauptung von Ebert und Merz[1]), daß das 2,6-Dioxynaphtalin nicht aus dem genannten Salze darzustellen sei, wurden die Angaben von Emmert[2]) bestätigt gefunden, denn die Umsetzung vollzog sich bei genügend langem Schmelzen mit reinem Ätzkali so glatt, daß das 2,6-Dioxynaphtalin schon aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung der Schmelze auskrystallisierte und nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wurde. Das von obengenanntem Autor vorgeschriebene Ausäthern konnte deshalb bei Darstellung dieses Präparates unterbleiben. Zur Gewinnung der beiden Dioxynaphtalinaldehyde diente die Gattermannsche Blausäuremethode.

7-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{21}H_{14}SO_6$. Gleiche Moleküle 2,6-Dioxynaphtaldehyd und Benzolsulfonessigsäure werden in bekannter Weise einige Minuten, d. h. bis zur Abscheidung eines Krystallbreies erhitzt. Diesen saugt man nach dem Erkalten ab und krystallisiert ihn aus Eisessig um. Man gewinnt so gelbe, bei 246° schmelzende Blättchen, die in Eisessig, Aceton und in viel Alkohol mit blauer Fluorescenz löslich sind. Mit Ätzalkali entstehen schön gelbrot gefärbte Lösungen.

0,2020 g gaben 0,4728 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,96	63,84 %
H	3,58	3,62 „ .

[1]) Ber. 9, 610 (1876). [2]) Ann. Chem. 241, 369 (1887).

Daß es sich um eine Acetylverbindung handelt, ergibt die nachstehende Essigsäurebestimmung. 0,3758 g der bei 246° schmelzenden Substanz wurden mit 50 ccm 50 prozent. Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich die anfangs auf der Flüssigkeit schwimmende Krystallmasse als Niederschlag gleichmäßig zu Boden gesetzt hatte, dann wurde die freigemachte Essigsäure mit Wasserdampf abgeblasen und titriert. Gefunden 0,058 g (Theorie 0,057 g).

7-Oxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{12}SO_5$. Das bei der Essigsäurebestimmung aus dem Acetat freigemachte Phenol bleibt nach dem Abblasen der Essigsäure als nicht flüchtiger Bestandteil zurück. Aus Eisessig krystallisiert es in dünnen gelben Prismen, die bei 270° noch nicht schmelzen. Im Gegensatz zu der entsprechenden Acetylverbindung sind die Lösungen dieses Phenols rein gelb, aber fluoreszieren kaum. In Alkali ist die Verbindung gleich ihrer Acetylverbindung mit schön rotgelber Farbe löslich.

0,1782 g gaben 0,1183 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,09	9,12 %.

Der für die entsprechende Acetylverbindung berechnete S beträgt 8,12 %.

7-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{22}H_{16}SO_6$, analog der Benzolverbindung aus p-Toluolsulfonessigsäure gewonnen, scheidet sich die Acetylverbindung bereits nach kurzem Erwärmen als Krystallbrei ab, den man aus Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt so dünne gelbe Prismen, die bei 265° noch nicht geschmolzen sind. In Alkohol und Aceton ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Mit Ätzalkalien erhält man schön gelbrote Lösungen.

0,1922 g gaben 0,1102 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	7,85	7,87 %.

Die Abspaltung der Acetylgruppe und die Bestimmung der Essigsäure erfolgte wie oben. 0,2622 g gaben 0,035 g Essigsäure (Theorie 0,038 g).

7-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{20}H_{14}SO_5$, der nach dem Abspalten der Essigsäure resultierende Rückstand wird in wenig heißem Anilin gelöst und diese Lösung mit Alkohol versetzt, was die Abscheidung der Verbindung in gelben Nadeln zur Folge hat. Der bei 270° noch nicht schmelzende Körper ist in Eisessig, Aceton und Alkohol ziemlich gut löslich und zeigen solche gelbgefärbte Lösungen nur sehr schwache Fluorescenz. Mit Ätzalkali geht das Phenol leicht in Lösung.

0,2004 g gaben 0,1286 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,74	8,81 % .

7-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{21}H_{13}SO_6Cl$ wird aus 2,6-Dioxynaphtaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten und zeigt analoge Eigenschaften wie die entsprechende Benzol- bzw. p-Toluolverbindung, bildet eine eigelbe mikrokrystallinische Masse, die in Alkohol kaum, in Eisessig schwer löslich ist und etwa bei 274° schmilzt. Die essigsaure Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

I. 0,2142 g gaben 0,4620 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
II. 0,1401 g „ 0,0475 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,79	58,82	— %
H	3,08	3,2	— „
Cl	8,28	—	8,58 „ .

Die Essigsäurebestimmung gab 0,0786 g Essigsäure (Theorie 0,0786 g).

7-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{11}SO_5Cl$, aus der Acetylverbindung nach deren Spaltung und Abblasen der Essigsäure zurückbleibend. Aus Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol krystallisiert, bildet das Pyron dünne gelbe hochschmelzende Nadeln. Im Gegensatz zu seiner Acetylverbindung ist es in Aceton, Eisessig und Alkohol leichter löslich. Mit Ätzalkali erhält man eine orangerote Lösung.

0,2206 g gaben 0,0831 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,2	9,32 % .

In analoger Weise wie mit dem 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd wurde die entsprechende 2,7-Verbindung mit den oben angeführten Arylsulfonessigsäuren umgesetzt. Auch hier war die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr große, so daß bereits nach kurzem Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade sich die krystallinischen lebhaft gelb gefärbten Reaktionsprodukte abschieden.

6-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{21}H_{14}SO_6$, entsteht aus Benzolsulfonessigsäure und 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd. Gelbe Blättchen, aus Eisessig, hochschmelzend. Die Lösungen in Eisessig, Aceton und Alkohol fluorescieren blau. Mit Ätzalkalien erhält man eine orangegelbe, nicht fluorescierende Lösung.

0,2000 g gaben 0,4678 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,96	63,78 %
H	3,58	3,45 „ .

0,3552 g Substanz gaben 0,0528 g Essigsäure (Theorie 0,0538 g).

6-Oxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{12}SO_5$. Dünne gelbe Prismen, aus Eisessig, hochschmelzend, die Lösungen fluorescieren nicht. Ätzalkali löst das Pyron leicht mit orangeroter Farbe.

0,1756 g gaben 0,1158 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	9,09	9,06 %.

6-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{22}H_{16}SO_6$, in der üblichen Weise aus p-Toluolsulfonessigsäure dargestellt. Die Reaktion erfolgt sehr rasch; als 0,94 g Aldehyd, 0,72 g Säure, 0,39 g Salz und 5 ccm Anhydrid verwendet wurden, erstarrte bereits nach Erhitzen von einigen Minuten die Lösung zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen, aus Eisessig krystallisiert, schöne gelbe, hochschmelzende Prismen lieferte. Die Lösungen des Körpers zeigen blaue Fluorescenz, mit Ätzalkali erhält man orangerote Lösungen.

I. 0,2074 g gaben 0,4910 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
II. 0,2012 g „ 0,1162 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	64,69	64,57	— %
H	3,95	3,96	— „
S	7,85	—	7,93 „ .

0,3624 g Substanz gaben 0,0538 g Essigsäure (Theorie 0,0532 g).

6-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{20}H_{14}SO_5$. Nach Abspaltung der Acetylgruppe krystallisiert man den Rückstand aus Eisessig um. Man erhält so die genannte Verbindung in Form blättchenartiger, flacher, gelber Krystalle von hohem Schmelzpunkt. Die nicht fluorescierenden Lösungen sind gelb gefärbt. In Ätzkali löst sich die Verbindung mit orangeroter Farbe.

0,1870 g gaben 0,1202 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	8,74	8,87 % .

6-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{21}H_{13}SO_6Cl$. Eigelbe hochschmelzende Prismen, aus Eisessig. Die Lösungen fluorescieren blau, die Ätzalkalien geben orangerote Lösungen.

I. 0,2002 g gaben 0,4306 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.
II. 0,2018 g „ 0,0686 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	58,71	58,66	— %
H	3,08	3,43	— „
Cl	8,28	—	8,42 „ .

0,2672 g Substanz gaben 0,0414 g Essigsäure (Theorie 0,0410 g).

6-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron, $C_{19}H_{11}SO_5Cl$, durch Entacetylierung entstehend, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Anilin kleine dünne, eigelbe, hochschmelzende Prismen.

0,2230 g gaben 0,0846 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,2	9,38 % .

Versuche zur Aufspaltung des Pyronkerns in den Arylsulfonoxynaphto-α-pyronen. Spaltungsversuche, die

von J. Tröger und Fr. Bolte (a. a. O.) mit den Arylsulfonoxycumarinen ausgeführt sind, haben neben Alkalicarbonat Styrolderivate geliefert. Die Spaltung mit Alkali erfolgte leichter als bei den Arylsulfoncumarinen, führte aber nie zum Resorcylaldehyd und der Arylsulfonessigsäure bzw. einem Spaltungsprodukte derselben. Anders ist es bei den Arylsulfonoxynaphto-α-pyronen. Bei diesen wird der Pyronkern in seine Komponenten aufgespalten und zwar ist starke und schwache Lauge hierbei von gleicher Wirkung. Man kann sogar an dem Farbenumschlag den Eintritt der Spaltung verfolgen. Wie bei Beschreibung der einzelnen Oxynaphtopyronderivate schon erwähnt, sind die Lösungen dieser Körper in Alkali orangerot gefärbt. Säuert man derartige Lösungen an, so erhält man das Ausgangsmaterial zurück. Werden jedoch die orangegefärbten alkalischen Lösungen auf dem Wasserbade weiter erhitzt, so schlägt die Farbe solcher Lösungen nach braun um. Wird eine derartige braune Lösung angesäuert, so gelangt man zum Dioxynaphtalinaldehyd. Als zweites Spaltungsprodukt resultiert ein Arylmethylsulfon. Das Sulfon erhält man, wenn man die alkalische braune Lösung ausäthert und den Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Als z. B. das 3-Benzolsulfon-7-oxynaphto-α-pyron in oben geschilderter Weise behandelt wurde, konnte neben dem bei 88° schmelzenden Methylphenylsulfon der 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd isoliert werden. Letzterer wurde durch seinen Schmelzpunkt (186°) und eine Analyse identifiziert.

0,1734 g gaben 0,4462 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_5(OH)_2COH$:		Gefunden:
C	70,21	70,18 %
H	4,25	4,35 „ .

In analoger Weise lieferte das 3-p-Toluolsulfon-7-oxynaphto-α-pyron neben dem bei 186° schmelzenden Aldehyd das bei 85° schmelzende p-Tolylmethylsulfon. Aus dem 3-Benzol- und 3-p-Toluolsulfon-6-oxynaphto-α-pyron und Alkali ergab sich neben den vorgenannten Sulfonen der bei 159° schmelzende 2,7-Dioxynaphtalinaldehyd[1]), der durch eine Elementaranalyse als solcher erkannt wurde.

[1]) Der Schmelzpunkt ist von Gattermann (Ann. Chem. **357**, 313) angegeben zu 210—215° unter Zersetzung. Bei wiederholter Darstel-

0,1296 g gaben 0,3327 g CO_2 und 0,0510 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,21	70,01 %
H	4,25	4,40 „ .

Bei den vorgenannten Spaltungsversuchen ist es gleichgültig, ob man von den Oxynaphtopyronderivaten oder deren Acetylverbindungen ausgeht.

Im Anschluß an obige Naphtopyrone sind ferner einige arylsulfonierte Benzo-α-pyrone dargestellt worden, die 2 Hydroxyle im Benzolkern enthalten und zu deren Acetylderivaten man in sehr glatter Weise gelangt, wenn man Trioxybenzaldehyde, bei denen eine OH-Gruppe in Orthostellung zur Aldehydgruppe sich befindet, mit Arylsulfonessigsäuren mittels Essigsäureanhydrid kondensiert.

3-Benzolsulfon-7,8-diacetyldioxycumarin oder 3-Benzolsulfondiacetyldaphnetin, $C_{19}H_{14}SO_8$. Bereits beim 10 Minuten langen Erhitzen von 0,62 g Pyrogallolaldehyd mit 0,62 g Benzolsulfonessigsäure, 0,3 g benzolsulfonessigsaurem Natrium und 5 ccm Essigsäureanhydrid scheidet sich das genannte Daphnetinderivat als Krystallbrei ab, der scharf abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Man erhält so weiße glänzende Nädelchen vom Schmp. 183°. In Wasser ist die Verbindung etwas, in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton leicht löslich und gibt blau fluorescierende Lösungen. Beim Trocknen an der Luft färbt sich die Verbindung leicht gelblich, im Exsiccator aufbewahrt hingegen nicht. Auf der Haut ruft sie braune, schwer zu beseitigende Flecken hervor.

I. 0,1740 g gaben 0,3644 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
II. 0,1606 g „ 0,3340 g CO_2 „ 0,0510 g H_2O.
III. 0,1336 g „ 0,2776 g CO_2 „ 0,0470 g H_2O.
IV. 0,1372 g „ 0,0833 g $BaSO_4$.
V. 0,1628 g „ 0,0898 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	56,96	57,12	56,72	56,67	—	—	%
H	3,48	3,88	3,55	3,93	—	—	„
S	7,96	—	—	—	8,34	7,42	„ .

lung dieses Aldehyds wurde diese Angabe von uns nicht bestätigt. Auch G. T. Morgan und Cloete Vining (Lond. Chem. Soc. J. 119, 177) geben den Schmp. 159,5—160° an.

Daß ein Diacetylderivat vorliegt, darüber gibt nur die Schwefelbestimmung Aufschluß, da eine nicht acetylierte Verbindung (siehe unten) 10,06 % S verlangt, die Werte von C und H eignen sich hierzu nicht. Außer dem S-Gehalt gibt aber über die Acetylverbindung eine Acetylbestimmung Klarheit. Bei dieser Bestimmung stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten, die aber schließlich überwunden wurden und zu folgendem Verfahren führten. Die Acetylverbindung wurde mit 50 prozent. Schwefelsäure etwa 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann die Essigsäure aus einem großen Kolben mit Wasserdampf abgeblasen und titriert. Die Anwendung eines genügend großen Gefäßes ist wegen des starken Schäumens und der hierdurch bedingten Fehlerquellen nötig. Schwächere Säure, z. B. 25 prozent., verseift die Acetylverbindung gleichfalls, doch ist dann eine entsprechend längere Erhitzungsdauer erforderlich.

I. 1,0184 g gaben 0,306 g Essigsäure (Theorie 0,304 g).
II. 0,4702 g „ 0,132 g „ (Theorie 0,135 g).

3-Benzolsulfon-7,8-dioxycumarin oder 3-Benzolsulfondaphnetin, $C_{15}H_{10}SO_6 + H_2O$, scheidet sich, nachdem man die entsprechende Acetylverbindung entacetyliert, aus der erkalteten Flüssigkeit allmählich in kleinen Nadeln ab, die aus wasserhaltigem Eisessig in Form schön glänzender, etwas gelblich gefärbter Nadeln vom Schmp. 255° erhalten wurden. In Ätzalkalien ist dieses zweiwertige Phenol mit roter Farbe löslich und aus der Lösung durch Säuren wieder fällbar. Im Gegensatz zur Stammsubstanz, dem Daphnetin, zeigt die neue Verbindung nicht mehr den Cumaringeruch und ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, während Daphnetin eine grüne Färbung mit diesem Reagens gibt. Nur die Eigentümlichkeit, die Haut zu bräunen, hat dieses Daphnetinderivat mit dem Daphnetin gemein. Die etwas gelb gefärbten Lösungen des Daphnetinderivates in Essigsäure, heißem Wasser oder Methylalkohol zeigen bei hinreichender Verdünnung ziemlich ausgeprägte blaue Fluorescenz. Beim Trocknen bei 105° verliert das Produkt seine schön gelbe Farbe und erscheint dann nur noch gelblichweiß. Der Farbenwechsel ist auf einen Verlust von Krystallwasser zurückzuführen.

1,5178 g verloren bei 105° an Wasser 0,0818 g entspr. 5,39%, die Formel $C_{15}H_{10}SO_6 + H_2O$ verlangt 5,35%.

I. 0,1628 g (bei 105° getr.) gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.
II. 0,1064 g („ „ „) „ 0,0796 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,91	56,99	— %
H	3,40	3,43	— „
S	10,06	—	10,28 „ .

3-p-Toluolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin, $C_{20}H_{16}SO_8$, analog der Benzolverbindung erhalten und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet diese Verbindung weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 234°. Die gelblich gefärbten Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Daß es sich um die gewünschte Diacetylverbindung handelt, kann nur durch die Schwefelbestimmung und die Essigsäurebestimmung bewiesen werden, da die Werte für C und H, bei der freien Dioxyverbindung, ihrem Mono- und Diacetylderivat keine wesentlichen Unterschiede zeigen.

I. 0,1672 g gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.
II. 0,1518 g „ 0,0864 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,7	57,57	— %
H	3,84	3,6	— „
S	7,69	—	7,82 „ .

0,503 g gaben nach Zerlegung der Diacetylverbindung mit 50 prozent.[1]) Schwefelsäure 0,102 g Essigsäure (Theorie 0,101 g).

Als Entacetylierungsprodukt entsteht hierbei 3-p-Toluolsulfon-7,8-dioxycumarin, $C_{16}H_{12}SO_6 + H_2O$; aus mit etwas Wasser versetztem Eisessig krystallisiert die Verbindung in gelben glänzenden, bei 258° schmelzenden Nadeln mit 1 Mol. Wasser, das sie bei 105° verliert, indem hierbei das Produkt seinen Glanz und seine Farbe einbüßt und in ein fahlgelbes Produkt übergeht.

[1]) Vorteilhafter ist die Anwendung von 25 prozent. Schwefelsäure, da man hierdurch die Bildung von SO_2 vermeidet. Entsteht solche, muß man nach Zusatz von $KMnO_4$ die Essigsäure von neuem mit Wasserdampf abblasen.

0,7341 g verloren bei 105° 0,391 g H_2O, entsprechend 5,31 % (Theorie 5,14 %).

I. 0,2378 g (bei 105° getr.) gaben 0,5038 g CO_2 und 0,0820 g H_2O.

II. 0,1540 g gaben 0,104 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	57,83	57,81	—	%
H	3,62	3,86	—	„
S	9,64	—	9,4	„ .

In heißem Wasser, Alkohol und Eisessig ist dieses zweiwertige Phenol löslich. Die schwach gelb gefärbten Lösungen zeigen bei hinreichender Verdünnung blaue Fluorescenz. Ätzalkalien geben tiefrot gefärbte Lösungen. Nicht unerwähnt bleibe, daß bei einem Versuche, das Phenol aus Eisessig umzukrystallisieren, wahrscheinlich infolge zu starken Erhitzens sich die Diacetylverbindung zurückgebildet hatte.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin, $C_{19}H_{13}SO_8Cl$, aus Pyrogallolaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure erhalten und aus Eisessig krystallisiert, bildet diese Acetylverbindung weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 223°. Gleicht in ihren Eigenschaften den oben beschriebenen Verbindungen.

I. 0,1444 g gaben 0,2764 g CO_2 und 0,388 g H_2O.

II. 0,1511 g „ 0,0838 g $BaSO_4$.

III. 0,1884 g „ 0,0611 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	52,25	52,32	—	—	%
H	2,98	3,01	—	—	„
S	7,3	—	7,57	—	„
Cl	8,1	—	—	8,02	„ .

1,2356 g Substanz gaben 0,334 g Essigsäure (Theorie 0,339 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-dioxycumarin, $C_{15}H_9SO_6Cl$. Nach dem Umkrystallisieren aus 80prozent. Essigsäure in gelblichen Nadeln erhalten, die bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Wesentlich leichter löslich als seine Acetylverbindung zeigt dieses zweiwertige Phenol in bezug auf Farbe und Fluorescenzerscheinungen seiner Lösungen große Übereinstimmung mit den oben genannten Benzol- und Toluolderivaten.

I. 0,1696 g gaben 0,3162 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
II. 0,1878 g „ 0,1246 g $BaSO_4$.
III. 0,2064 g „ 0,0843 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	51,06	50,97	—	—	%
H	2,55	3,3	—	—	„
S	9,07	—	9,14	—	„
Cl	10,07	—	—	10,1	„ .

Im Anschluß an vorgenannte Daphnetinderivate sind die entsprechenden Äskuletinderivate aus der Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure mittels Oxyhydrochinonaldehyd dargestellt. Zur Darstellung des genannten Aldehydes gingen wir von dem Oxyhydrochinon aus, das man nach Thiele[1]) am besten gewinnt. Zu diesem Zwecke wird Chinon durch Eintragen in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure bei 60° in das Triacetat des Oxyhydrochinons übergeführt und letzteres in methylalkoholischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Nach dem Verdampfen des Methylalkohols äthert man aus, verdunstet den Äther der nicht entwässerten ätherischen Ausschüttelung und bringt den sirupösen Rückstand sofort in einen Schwefelsäureexsiccator. In letzterem verdunstet das Wasser und man erhält so das Oxyhydrochinon weniger gefärbt, während es bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen in Form eines ziemlich dunklen blauschwarzen Rückstandes erhalten wird. Aus dem so bereiteten Oxyhydrochinon ist nach Gattermann der entsprechende Aldehyd dargestellt und dieser zu den nachstehend beschriebenen Äskuletinderivaten umgesetzt worden.

3-Benzolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin oder 3-Benzolsulfondiacetyläsculetin, $C_{19}H_{14}SO_8$, analog dem Daphnetinderivat aus Oxyhydrochinonaldehyd und Benzolsulfonessigsäure bereitet und aus Eisessig krystallisiert, bildet die Verbindung glänzend weiße, bei 252° schmelzende Nadeln, die ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende Daphnetinderivat zeigen.

I. 0,1430 g gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
II. 0,1784 g „ 0,0997 g $BaSO_4$.

[1]) Ber. 31, 1247 (1898).

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,96	56,64	— %
H	3,48	3,51	— „
S	7,96	—	7,68 „ .

0,1867 g gaben 0,5556 g Essigsäure (Theorie 0,5573 g).

3-Benzolsulfon-6,7-dioxycumarin oder 3-Benzolsulfonäsculetin, $C_{15}H_{10}SO_6$, aus dem Rückstand bei der Essigsäurebestimmung erhalten, aus Methylalkohol in gelblichweißen, hochschmelzenden Nadeln krystallisierend. Mit Essigsäure, Methylalkohol und heißem Wasser erhält man gelbe fluorescierende Lösungen. In Ätzalkali ist das Phenol mit kirschroter Farbe löslich, Eisenchlorid erzeugt in wäßriger Lösung des Phenols keine Färbung.

I. 0,1940 g gaben 0,4052 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
II. 0,1724 g „ 0,1258 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,91	56,96	— %
H	3,4	3,6	— „
S	10,06	—	10,03 „ .

3-p-Toluolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin, $C_{20}H_{16}SO_8$, aus p-Toluolsulfonessigsäure leicht erhältlich. Das bereits nach kurzem Erwärmen abgeschiedene Acetat reinigt man durch Umkrystallisieren aus Eisessig. Man erhält es so in weißen glänzenden, bei 228° schmelzenden Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich und blau fluorescierende Lösungen geben.

I. 0,1746 g gaben 0,3674 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.
II. 0,1862 g „ 0,101 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,7	57,4	— %
H	3,84	3,74	— „
S	7,69	—	7,63 „ .

0,658 g gaben 0,191 g Essigsäure (Theorie 0,189 g).

3-p-Toluolsulfon-6,7-dioxycumarin, $C_{16}H_{12}SO_6$. Durch Verseifung des Acetates und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man das Phenol in gelblichen, bei 278° unter Schwärzung schmelzenden Nadeln. In heißem Wasser,

Alkohol und Eisessig ist die Verbindung löslich. Die gelblich gefärbten Lösungen fluorescieren blau. Ätzalkali gibt eine kirschrote Färbung, Eisenchlorid gibt im Gegensatz zum Äsculetin keine Färbung.

I. 0,1360 g gaben 0,2878 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.
II. 0,1345 g „ 0,0925 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	57,83	57,71	—	%
H	3,62	3,9	—	„
S	9,64	—	9,46	„ .

3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin, $C_{19}H_{13}SO_8Cl$, analog der Benzolverbindung gewonnen und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Acetat weiße glänzende, zu Warzen angeordnete Nadeln vom Schmp. 221°. Die Lösungen in Eisessig, Alkohol oder Aceton sind gelb gefärbt und zeigen blaue Fluorescenz. Mit Ätzalkalien erhält man kirschrote Lösungen.

I. 0,1838 g gaben 0,3493 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.
II. 0,1548 g „ 0,0842 g $BaSO_4$.
III. 0,2246 g „ 0,0746 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	52,23	51,83	—	—	%
H	2,98	3,12	—	—	„
S	7,30	—	7,47	—	„
Cl	8,10	—	—	8,22	„ .

1,436 g gaben 0,386 g Essigsäure (Theorie 0,395 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-dioxycumarin, $C_{15}H_9SO_6Cl$, durch Verseifung des Acetates entstehend, bildet es nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine weißgelbe Nadeln von hohem Schmelzpunkte. Die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz; Ätzalkalien geben tiefrote Färbungen.

I. 0,2102 g gaben 0,3949 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
II. 0,1520 g „ 0,1026 g $BaSO_4$.
III. 0,2246 g „ 0,0935 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	51,06	51,24	—	—	%
H	2,55	3,05	—	—	„
S	9,07	—	9,27	—	„
Cl	10,07	—	—	10,3	„ .

Im Anschluß an die Versuche mit Pyrogallol- und Oxyhydrochinonaldehyd, deren Umsetzung mit den arylsulfonierten Essigsäuren zu obigen Daphnetin- und Äsculetinderivaten geführt hatte, ist als dritte Versuchsreihe die Einwirkung vom Phloroglucinaldehyd auf Benzol-, p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonessigsäure studiert worden. Der zu diesen Versuchen dienende Phloroglucinaldehyd wurde nach der bekannten Gattermannschen Synthese bereitet. Ergänzend zu den Angaben von Gattermann sei erwähnt, daß die Umwandlung des Chlorhydrates des Aldimins in den Aldehyd dann erreicht ist, wenn der beim Eintragen des Chlorhydrates in heiße verdünnte Schwefelsäure zunächst entstehende gelbe Niederschlag sich mit schön roter Farbe gelöst hat. Aus dieser Lösung, die mehr oder minder rasch eintritt, scheidet sich dann der Phloroglucinaldehyd in orangeroten Krystallen ab, deren Reinigung man durch Umkrystallisieren mit wäßriger schwefliger Säure erzielt.

3-Benzolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin, $C_{19}H_{14}SO_8$. Die Kondensation erfolgte bereits nach kurzem Erwärmen. Das Reaktionsprodukt bildet aus Eisessig weiße glänzende Nadeln vom Schmp. 191°. Die Lösungen zeigen fast keine Fluorescenz. Mit Ätzalkali entstehen orangerote Lösungen.

I. 0,2498 g gaben 0,5213 g CO_2 und 0,076 g H_2O.
II. 0,2187 g „ 0,1244 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,96	56,92	— %
H	3,48	3,45	— „
S	7,96	—	7,81 „ .

0,7278 g gaben 0,217 g Essigsäure (Theorie 0,2166 g). Diese Bestimmung ließ sich nur mit 50prozent., nicht aber mit 25prozent. H_2SO_4 erreichen.

3-Benzolsulfon-5,7-dioxycumarin, $C_{15}H_{10}SO_6$. Aus dem Acetat erhalten und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt, bildet es gelblichbraune Nadeln von hohem Schmelzpunkte. In Essigsäure und in heißem Wasser ist das Phenol löslich, doch zeigen solche Lösungen im Gegensatz zu denen der isomeren Äsculetin- und Daphnetinderivate keinerlei

Fluorescenzerscheinungen. In Alkalien ist das Phenol mit gelbroter Farbe löslich. Eisenchlorid gibt keine Färbung mit einer wäßrigen Lösung des Phenols.

I. 0,2018 g gaben 0,4198 g CO_2 und 0,060 g H_2O.
II. 0,2155 g „ 0,1608 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,91	56,74	— %
H	3,4	3,33	— „
S	10,06	—	10,20 „ .

3-p-Toluolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin, $C_{20}H_{16}SO_8$. Weiße, glänzende Krystalle, aus Eisessig, Schmelzpunkt 213°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der entsprechenden Äsculetin- und Daphnetinderivate. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; Alkalien gaben gelbrote Lösungen. Die Lösungen in Wasser und Essigsäure zeigen keine Fluorescenz.

I. 0,1824 g gaben 0,3850 g CO_2 und 0,063 g H_2O.
II. 0,1644 g „ 0,0932 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,7	57,57	— %
H	3,84	3,86	— „
S	7,69	—	7,78 „ .

0,4488 g gaben 0,135 g Essigsäure (Theorie 0,136 g).

3-p-Toluolsulfon-5,7-dioxycumarin, $C_{16}H_{12}SO_6$. Aus Methylalkohol krystallisiert, bildet die Verbindung weißgelbe Nadeln, die bei 258—260° unter Zersetzung schmelzen. In Löslichkeit und Verhalten gegen Alkali und gegen Eisenchlorid gleicht das Phenol der entsprechenden Benzolverbindung.

I. 0,2396 g gaben 0,5092 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.
II. 0,1432 g „ 0,1026 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,83	57,96	— %
H	3,62	3,7	— „
S	9,64	—	9,83 „ .

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin, $C_{19}H_{13}SO_8Cl$. Weiße, glänzende Nadeln, aus Eisessig, Schmelz-

punkt 211°, in den Eigenschaften den obigen Verbindungen analog.

I. 0,2405 g gaben 0,4614 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
II. 0,1562 g „ 0,0872 g $BaSO_4$.
III. 0,2142 g „ 0,07048 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	52,23	52,20	—	—	%
H	2,98	3,26	—	—	„
S	7,3	—	7,6	—	„
Cl	8,1	—	—	8,14	„ .

1,5624 g gaben 0,449 g Essigsäure (Theorie 0,4395 g).

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-dioxycumarin, $C_{15}H_9SO_6Cl$, gelblichweiße, sehr kleine Nadeln, aus Methylalkohol, hoch schmelzend.

I. 0,2291 g gaben 0,4246 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.
II. 0,1770 g „ 0,1166 g $BaSO_4$.
III. 0,1314 g „ 0,0512 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	51,06	50,55	—	—	%
H	2,55	2,65	—	—	„
S	9,07	—	9,05	—	„
Cl	10,07	—	—	9,65	„ .

Versuche zur Aufspaltung des Pyronkerns bei den Arylsulfondioxycumarinen. Diese Versuche stießen auf große Schwierigkeiten, denn die leichte Zersetzlichkeit der Trioxybenzaldehyde in alkalischer Lösung macht sich auch bei den aus solchen Aldehyden dargestellten Dioxycumarinen bemerkbar und Aufspaltungsversuche des Pyronkerns mit Alkali führten stets zu dunkelgefärbten harzigen Produkten. Es schien daher angebracht, um überhaupt eine solche Spaltung mittels Alkali erzielen zu können, die OH-Gruppen dieser Dioxycumarine durch Alkylierung zu schützen. Da aber zur Alkylierung wieder Alkali erforderlich war, so entstanden auch bei dieser Alkylierung neue Schwierigkeiten. Schütteln mit Methylsulfat in Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali gab zwar faßbare Produkte, aber in so schlechter Ausbeute, so daß in Anbetracht des kostspieligen Ausgangsmaterials von diesem Verfahren abgesehen werden mußte. Am besten hat sich nach vielen ver-

geblichen Versuchen die folgende Methode bewiesen. Äquivalente Mengen des Dioxycumarinderivates und Natriumäthylates wurden in absolutem Alkohol mit der berechneten Menge Jodäthyl mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt auf Zusatz von Alkali eine deutliche Fällung hinterließ. Man dampft dann die Lösung ein, behandelt den Rückstand mit Wasser und Alkali und sammelt den unlöslichen Anteil, den man so lange noch mit verdünnter Natronlauge nachwäscht, bis diese nicht mehr gefärbt abläuft. Zur Reinigung wurde der Äther dann aus Eisessig krystallisiert. Bei dieser Methode ist auf möglichsten Ausschluß von Wasser, d. h. Anwendung von absolutem Alkohol bei der Alkylierung zu achten.

3-Benzolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin, $C_{19}H_{18}SO_6$. Diesen Diäthyläther erhält man aus 3-Benzolsulfon-5,7-dioxycumarin, das in Gegenwart von Alkali beständiger ist als die isomeren aus dem Pyrogallol- bzw. dem Oxyhydrochinonaldehyd dargestellten Derivate. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet der Diäthyläther gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 187°. Der ziemlich schwer lösliche Körper zeigt in seinen Lösungen eine prachtvolle blaue Fluorescenz. In starken Atzalkalien ist er nach längerem Erhitzen mit gelber Farbe löslich.

0,1476 g gaben 0,3286 g CO_2 und 0,0682 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,96	60,72 %
H	4,81	5,17 „ .

Das Ausgangsmaterial, das nicht äthylierte Dioxycumarinderivat verlangt C = 56,91 und H = 3,4%.

3-p-Toluolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin, $C_{20}H_{20}SO_6$. Bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig balkenförmige weißgelbe Prismen vom Schmp. 227°. Die Lösungen dieses Körpers in Eisessig, Alkohol und Aceton zeigen prachtvolle blaue und rote Fluorescenz. In heißem Wasser ist er mit blauer Fluorescenzerscheinung löslich. Mit Ätzalkali erfolgt erst nach längerem Erhitzen Lösung.

0,1679 g gaben 0,3798 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,85	61,7 %
H	5,15	5,45 „ .

3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin, $C_{19}H_{17}SO_6Cl$. Das durch Äthylierung des Phenols erhaltene Produkt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig derbe weißgelbe Nadeln vom Schmp. 226°. In seinen Eigenschaften gleicht es der Benzol- und Toluolverbindung.

Mit diesen drei Diäthylderivaten sind nun Versuche zur Aufspaltung des Pyronringes unternommen worden. Das schon oben erwähnte, von Biilmann zu solchem Zwecke benutzte Verfahren läßt sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in Alkohol nicht anwenden. Anwendung von 10 prozent. wäßriger Kalilauge ließ selbst beim stundenlangen Erhitzen eine Aufspaltung des Pyronringes nicht erkennen, erst mit 20 prozent. Lauge erfolgt Lösung, die, wenn man sie sofort wieder ansäuert, in der Hauptsache das Ausgangspyron (erkannt am Schmelzpunkt) zurückliefert. Als Nebenprodukt konnte ein anfangs öliger, später krystallinisch werdender, angenehm riechender Körper erhalten werden. Erhitzt man die alkalische Lösung mehrere Stunden, so kann beim Ansäuern niemals das Ausgangspyron zurückerhalten werden, sondern es resultiert nur das Nebenprodukt, das aus verdünntem Alkohol schließlich in Nadeln erhalten wurde, zu einer näheren Untersuchung aber nicht ausreichte. Niemals ließ sich nach Aufspaltung des Pyronringes der alkalischen Lösung ein Sulfon mittels Äther entziehen, ein Zeichen, daß eine Arylsulfonessigsäure bei der Spaltung nicht entstanden sein konnte, die dann unter CO_2-Verlust ein Sulfon hätte ergeben können.

Synthesen von α- und β-substituierten Chinolinen.

Von

Julius Tröger und **Paul Köppen-Kastrop.**

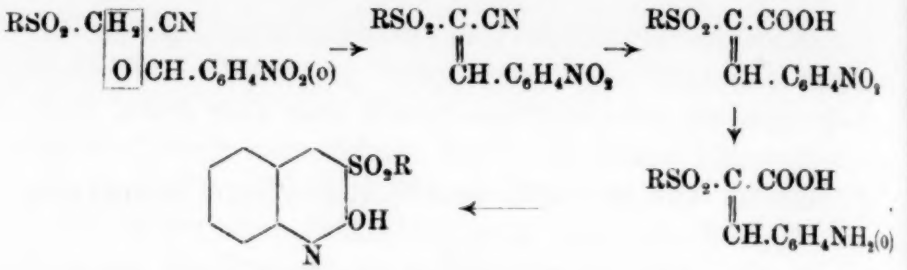
[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 6. August 1922.)

Durch die Arbeiten von J. Tröger und A. Prochnow[1]) sowie J. Tröger und H. Bremer[2]) ist die außergewöhnlich große Kondensationsfähigkeit von Arylsulfonacetonitrilen, RSO_2CH_2CN, mit aromatischen Aldehyden erwiesen. Es reicht meist eine Spur Natronlauge und kurzes Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Suspension oder Lösung schon hin, um solche Aldehydkondensationsprodukte in gut krystallinischer Form und zuweilen auch von prächtiger Farbe zu erhalten. Als nun o-Nitrobenzaldehyd mit einem Arylsulfonacetonitril kondensiert werden sollte, verlief die Reaktion längst nicht so glatt als wie bei den bisher untersuchten Aldehyden. Mehrtägiges Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge führte schließlich zu einem Kondensationsprodukt, dessen Schmelzpunkt nur wenige Grade höher lag als derjenige des in dieser Versuchsreihe benutzten Nitrils. Schließlich wurde Pyridin als ein der Natronlauge überlegeneres Kondensationsmittel erkannt und bei allen in dieser Arbeit beschriebenen, mit o-Nitrobenzaldehyd ausgeführten Kondensationen benutzt. Das Ziel dieser Arbeit war eigentlich, durch Verseifung eines solchen Kondensationsproduktes die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, in dieser dann NO_2 zu NH_2 zu reduzieren und die Amidoverbindung durch Ringschluß in ein Carbostyrilderivat zu verwandeln.

---

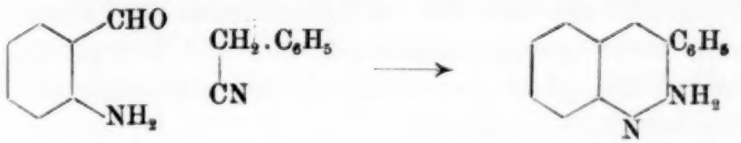
[1]) Dies. Journ. [2] 78, 123 (1908).
[2]) Arch. Pharm. 247, 613 (1909).



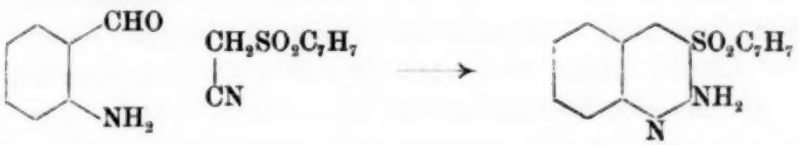
Als zwecks Verseifung der CN-Gruppe das aus p-Toluolsulfonacetonitril und o-Nitrobenzaldehyd erhaltene Kondensationsprodukt mit 50 prozent. Schwefelsäure 1 Tag lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde, war eine Verseifung nicht erfolgt. Wählt man hingegen wäßrige Natronlauge zur Verseifung, so ließ sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade deutlich das Auftreten von Ammoniak erkennen. Ansäuern der rotbraunen Lösung mit Mineralsäure sowie Ausäthern lieferte ein krystallinisch erstarrendes Öl, das nicht gerade zu einer weiteren Reinigung geeignet erschien. Es ist deshalb die später beabsichtigte Reduktion der NO_2- zur NH_2-Gruppe vorweggenommen worden, d. h. der o-Nitrobenzaldehyd wurde erst zu o-Amidobenzaldehyd reduziert und letzterer mit dem oben genannten Nitril kondensiert. Bei dieser Kondensation bewährte sich Natronlauge als ein sehr günstiges reaktionsbeschleunigendes Mittel. Als nun ein solches Kondensationsprodukt, von dem angenommen werden mußte, daß es der Formel: $RSO_2.C(:CHC_6H_4NH_2)CN$ entspräche, mit wäßriger Natronlauge zwecks Verseifung der CN-Gruppe auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt wurde, konnte auffallenderweise eine Ammoniakentwicklung nicht festgestellt werden. Diese anfangs unverständliche Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß man es in dem Kondensationsprodukte nicht mehr mit einer offenen Kette, sondern bereits mit einem Chinolinring zu tun hat. Dieses wird durch den Nachweis von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation bewiesen und durch die Beobachtung von R. Pschorr[1]), daß Benzylcyanid und o-Amidobenzaldehyd mit Natriumäthylat das α-Amino-β-phenylchinolin liefern, bestätigt. Es handelt sich um einen ganz analogen Vorgang, nur ist das elektronegative C_6H_5 durch die noch

[1]) Ber. 31, 1297 (1898).

elektronegativere RSO_2-Gruppe ersetzt. Der Vorgang hat sich somit in folgender Weise abgespielt, der Kondensation zwischen

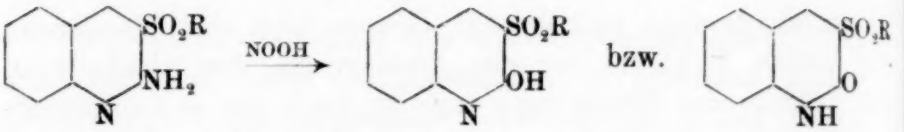


der Aldehydgruppe und der CH_2-Gruppe folgt eine Wanderung der beiden H-Atome von der Aminogruppe des Aldehyds an das N-Atom der Nitrilgruppe sogleich nach, am α-Kohlenstoffatome eine neue Amidogruppe an Stelle der beim Ringschluß verloren gegangenen bildend.

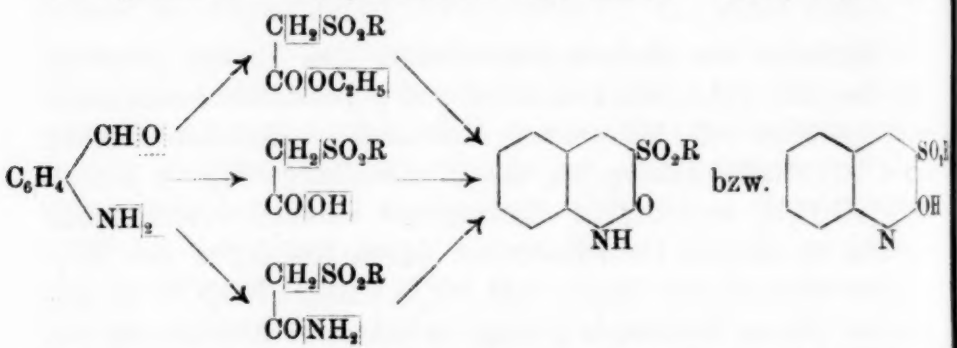


Nachdem die Zinkstaubdestillation den Beweis geliefert, daß das aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril in Gegenwart von Natronlauge entstandene Reaktionsprodukt ein Chinolinabkömmling ist, der in α-Stellung NH_2, in β-Stellung $SO_2C_7H_7$ enthält, ist ein weiterer Versuch unternommen worden, zu diesem Chinolinderivat durch Reduktion der NO_2-Gruppe der offenen Kette $C_7H_7SO_2C(:CHC_6H_4NO_2)CN$ zu gelangen. Diese Reduktion gelingt in alkoholischer Lösung mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung und zeigt, daß die so gewonnene Base mit derjenigen identisch ist, die direkt aus oben erwähntem Nitril und o-Amidobenzaldehyd entsteht. Die zunächst am p-Toluolsulfonacetonitril durchgeführte Reaktion ist noch auf Benzol- und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril ausgedehnt worden und hat analoge Resultate ergeben. Auffallend an diesen Chinolinderivaten ist die relativ leichte Spaltung der Chinolinsalze durch Wasser. Man sollte eigentlich infolge der in α-Stellung anwesenden Amidogruppe eine Erhöhung des basischen Charakters des Chinolins erwarten, dem ist aber nicht so. In guter Ausbeute ließen sich nun aus diesen α-Amidochinolinderivaten durch salpetrige Säure die entsprechenden gut krystallisierenden, hochschmelzenden Carbostyrile gewinnen. Da letztere in wäßrigem Alkali unlöslich sind, so scheinen in solchen Carbostyrilen tautomere Ver-

bindungen vorzuliegen. Für ein OH spricht die Bildung eines Natriumsalzes bei Wasserausschluß und die Umwandlung der Carbostyrilderivate in die entsprechenden α-Chlorchinolinderivate, nicht gerade zugunsten der OH-Gruppe die oben erwähnte Unfähigkeit der Carbostyrile, mit wäßriger Lauge ein lösliches Salz zu bilden.

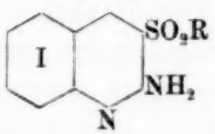


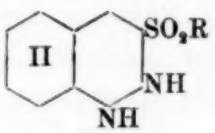
Daß die salpetrige Säure die Amidochinolinderviate in Carbostyrilderivate verwandelt, ist durch verschiedene Synthesen bewiesen. Arylsulfonessigsäuren, deren Ester oder deren Amide lassen sich nämlich mit o-Amidobenzaldehyd in das gleiche Carbostyrilderivat überführen. Geht man vom



Ester aus, wird 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Wasser abgespalten, bei Anwendung von freier Arylsulfonessigsäure treten bei der Kondensation 2 Mol. Wasser, bei Anwendung von Amid 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Ammoniak aus. Durch den Nachweis des letzteren wird die Carbostyrilnatur des aus dem α-Amidochinolinderivat mit salpetriger Säure resultierenden Reaktionsproduktes und mithin auch die Konstitution des α-Aminochinolinderivates selbst bewiesen. In konzentrierter Salzsäure sind die Arylsulfoncarbostyrile unlöslich, die schwach basischen Eigenschaften des Chinolins werden durch den Eintritt von OH in α- und RSO_2 in β-Stellung so gut wie vernichtet. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Salze des in β-Stellung nicht arylsulfonierten Carbostyrils mit Basen oder mit Säuren durch Wasser zersetzt werden. In den α-Aminochinolinderivaten mit RSO_2 in β-Stellung ist analog

wie beim α- und γ-Aminochinolin NH_2 nicht diazotierbar. Selbst bei Anwendung von höherer Temperatur, als sie sonst beim Diazotieren üblich ist und Anwendung von Druck ließ sich in keiner Weise eine Diazotierung bewerkstelligen. Obwohl diese α-Amino-β-arylsulfonchinoline in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säuren mehr an die Fettamine erinnern, weichen sie auf der anderen Seite von diesen in ihrem Verhalten gegen Halogenalkyl sehr ab. Der basische Charakter des β-Arylsulfonchinolins ist durch Eintritt einer Amidogruppe in α-Stellung nicht vermehrt worden und ganz auffallend gelang es bisher, weder diese NH_2-Gruppe zu alkylieren noch von dem Chinolinderivat selbst ein Jodmethylat darzustellen, während J. Tröger und W. Menzel[1]) von β-Arylsulfonchinaldinen gut krystallisierende Jod- und Chlormethylate darzustellen vermochten. Ebenso überraschend ist es, daß Salze und Doppelsalze der β-Arylsulfon-α-aminochinoline leichter hydrolytisch gespalten werden als die von β-Arylsulfonchinaldinen. Diese Nichtvermehrung des basischen Charakters ist selbst dann schwer verständlich, wenn man, analog wie bei dem Carbostyrilderivat für das α-Amino-β-arylsulfon-





chinolin eine Tautomerie (I und II) annehmen würde, denn im Falle der Formel II könnte man mindestens eine Alkylierung erwarten, selbst wenn die Bildung eines quaternären Ammoniumsalzes unterbleibt. Salpetrige Säure würde dann bei Annahme der Formel II die bereits oben angedeutete tautomere Form des Carbostyrilderivates ergeben. Die Einwirkung von PCl_5 auf das Carbostyrilderivat, die zu einem α-Chlor-β-arylsulfonchinolin führt, würde besser mit der anderen tautomeren Form des Carbostyrilderivates im Einklang stehen. Daß aber der Fall nicht so einfach liegt, lehren Versuche, bei denen das p-Toluolsulfoncarbostyril mit einem Überschusse von PCl_5 behandelt wurde und hierbei nicht ein Mono-, sondern ein Dichlorderivat in mehr oder weniger reiner Form entstand.

[1]) Dies. Journ. [2] **103**, 188 (1921).

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen zu schließen, liegt die Reaktionsfähigkeit des α-ständigen Chloratomes etwa in der Mitte zwischen der eines Halogenderivates einer Fettverbindung und der eines Kernhalogensubstitutes einer Benzolverbindung. Gegen manche Reagentien ist das α-ständige Chloratom in den β-Arylsulfonchinolinen sehr reaktionsfähig. Sehr glatt verläuft z. B. die Umsetzung mit Natriumäthylat, die zu den entsprechenden Carbostyriläthern führt, die auch aus den Carbostyrilnatriumsalzen mit Halogenalkyl unter Druck sich gewinnen lassen. Chlor gegen SO_3Na durch Umsetzung mit Natriumsulfit auszutauschen, wie es E. Besthorn und B. Geisselbrecht[1]) beim Chlorchinolin ausgeführt haben, ist bei den β-Arylsulfon-α-chlorchinolinen nicht möglich gewesen. Hingegen läßt sich dieses α-ständige Chlor gegen SH bei Einwirkung von alkoholischem KSH unter Druck ersetzen. Man kommt auf diese Weise zu einem Thiocarbostyrilderivat, das in wäßrigem Alkali löslich und viel saurer als das entsprechende Carbostyrilderivat ist, mithin auch leicht alkylierbar ist. Schließlich ist der Versuch noch gemacht worden, das α-ständige Chloratom mittels sulfinsaurem Salz durch einen zweiten RSO_2-Rest zu ersetzen. Die Reaktion ist, wie ein entsprechender Versuch in der Benzolreihe zeigt, möglich, doch geht die Umsetzung etwas langsam vonstatten. Inwieweit dieses α-ständige Chlor noch durch andere Reste ersetzbar ist, hat bisher noch nicht festgestellt werden können, doch gibt es sicher hier eine Grenze, da Chlorchinolin mit Chlor in α-Stellung nicht mit Ammoniak und nicht mit Natriumacetessigester zu reagieren vermag.

Experimenteller Teil.

α-Benzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril, $C_{15}H_{10}N_2SO_4$ = $(o)NO_2C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_5)CN$, erhält man, wenn man äquivalente Mengen von Benzolsulfonacetonitril und o-Nitrobenzaldehyd, in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin stehen läst. Nach kurzem Stehen schieden sich feine weiße Nadeln aus, deren Menge nach längerem Stehen zunahm.

[1]) Ber. 53, 1077 (1920).

Nach etwa 1 tägigem Stehen wurde das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 1 Tag lang bei Seite gestellt. Die nach Verlauf dieser Zeit entstandenen Krystalle reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man erhält so gelblich weiße, feine lange Nadeln, die eine wollige Masse bilden und bei 149° schmelzen. In Alkohol ist die Verbindung löslich, in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich.

I. 0,1364 g gaben 0,2862 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.
II. 0,2170 g „ 16,75 ccm N bei 16,5° und 757,5 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	57,31	57,23	— %
H	3,21	3,1	— „
N	8,92	—	9,07 „ .

Reduktion des α-Benzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu α-Amido-β-benzolsulfonchinolin[1]), $C_{15}H_{12}N_2SO_2$. Zwecks Reduktion wurden 2 g Nitroverbindung in etwa 50 ccm Alkohol gelöst, mit einem kleinen Überschuß der für 3 Mol. Zinnchlorür und 6 Mol. Salzsäure berechneten Mengen versetzt und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Der Alkohol wurde sodann verdampft, der sirupöse Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben und der festgewordene, abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Rückstand wiederholt zur Beseitigung des Zinns mit gelbem Schwefelammon digeriert. Das schließlich aus Alkohol krystallisierte Produkt bildet weiße lange Nadeln vom Schmp. 205°. Eine Mischprobe mit dem aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril dargestellten α-Amido-β-benzolsulfonchinolin zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Daß es sich in dem beschriebenen Reduktionsprodukte um ein Chinolinderivat handelt, beweist das Auftreten von Chinolin bei der Zinkstaubdestillation.

I. 0,1862 g gaben 0,4328 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.
II. 0,1585 g „ 13,7 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	63,35	63,39	— %
H	4,25	4,31	— „
N	9,86	—	9,96 „ .

[1]) Konstitutionsformel siehe Einleitung.

α-Amido-β-benzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril, $C_{15}H_{12}N_2SO_2$. Direkt erhält man dieses Chinolinderivat, wenn man zu einer Lösung von 4,5 g Benzolsulfonacetonitril in etwa 75 ccm Alkohol 3 g frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd gibt und nach Zusatz von etwa 1 ccm Natronlauge (7,5 prozent.) die nunmehr orangegelb gefärbte Lösung bei Wasserbadtemperatur 3 Stunden erhitzt. Bereits nach halbstündigem Erhitzen scheiden sich Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Erhitzen sich vermehrt. Die gesammelten und aus Alkohol gereinigten Krystalle bildeten lange weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt (206°) ein wenig höher liegt als derjenige des auf dem anderen Wege erhaltenen Produktes.

I. 0,1751 g gaben 0,4085 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
II. 0,1625 g „ 0,3780 g CO_2 „ 0,0686 g H_2O.
III. 0,1972 g „ 0,1656 g $BaSO_4$.
IV. 0,2097 g „ 17,5 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	63,35	63,63	63,44	—	—	%
H	4,25	4,98	4,72	—	—	„
S	11,26	—	—	11,5	—	„
N	9,86	—	—	—	9,73	„ .

Das α-Amino-β-benzolsulfonchinolin hat trotz der Amidogruppe in α-Stellung doch nur den Charakter einer einsäurigen Base und bildet leicht hydrolytisch spaltbare Salze und Doppelsalze, von denen das Sulfat und Oxalat als saure Salze angesehen werden müssen.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2.HCl$, erhält man, wenn man die obige Base mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme löst und dann erkalten läßt. Hierbei scheidet sich das Chlorhydrat in Form von weißen langen, sehr dünnen Nadeln ab, die eine wollige Masse bilden. Anhaltendes Waschen des Salzes mit Wasser liefert unter Verlust der rein weißen Farbe die Base zurück. Unter 100° verändert es sich nicht, über 100° wird es zersetzt. Um die gebundene Salzsäure zu bestimmen, wurde das Salz mit wäßrigem Ammoniak digeriert und in der filtrierten ammoniakalischen Digestion nach dem Ansäuern mittels Salpetersäure das Chlorsilber gefällt.

0,1606 g gaben 0,0709 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,06	10,92 % .

Nitrat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2.HNO_3$. Aus der heißen Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure in langen weißen Nadeln abgeschieden, wird es bereits bei 70° zersetzt und durch Wasser in der Kälte hydrolytisch gespalten.

0,1316 g gaben 13,9 ccm N bei 20° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,1	12,23 % .

Saures Sulfat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2.H_2SO_4$. Wenn man die Base in einer Mischung von 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser in der Wärme löst und diese Lösung in eine etwa gleiche Alkoholmenge hineinfiltriert, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in gelblichweißen Nadeln aus. Durch Wasser wird das Salz leicht hydrolytisch gespalten, beim Erhitzen des trockenen Salzes über 105° tritt Zersetzung ein. Bei der Analyse dieses Sulfates wurde eine ammoniakalische Digestion zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt.

0,1845 g gaben 0,1145 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf angelagerte H_2SO_4:	Gefunden:
S	8,37	8,52 % .

Saures Oxalat, $C_{15}H_{12}N_2SO_2.(COOH)_2$. Erhitzt man die Base mit einer in der Kälte bereiteten, ziemlich konzentrierten Lösung von Oxalsäure in Alkohol bis zur Lösung, so scheidet sich beim Erkalten der vorher filtrierten Lösung das saure Oxalat in Form langer weißer, kleiner Nadeln ab, die beim Waschen mit Wasser die freie Base zurückliefern.

0,1489 g gaben 0,2975 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,53	54,49 %
H	3,75	3,9 „ .

Perchlorat, $C_{15}H_{14}N_2SO_2.HClO_4$. Zur Herstellung dieses Salzes löst man die Base in mit Alkohol verdünnter Überchlorsäure in der Wärme. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich das Perchlorat in feinen weißen Nadeln ab.

0,2415 g gaben 0,0890 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	9,22	9,12 % .

Platindoppelsalz $(C_{15}H_{12}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Man löst die Base in konzentrierter Salzsäure, gibt ein etwa gleiches Volumen Alkohol sowie Platinchlorid zu und bringt den entstandenen amorphen Niederschlag durch Erwärmen wieder in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in rötlichgelben balkenförmigen Nadeln aus, die ihr Krystallwasser bei 105° verlieren.

I. 0,2276 g Salz verloren bei 105° 0,0039 g.
II. 0,2237 g des so getrockneten Salzes gaben 0,0443 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
$1H_2O$	1,81	1,71	— %
Pt	19,95 im H_2O-freien Salz	—	19,8 „ .

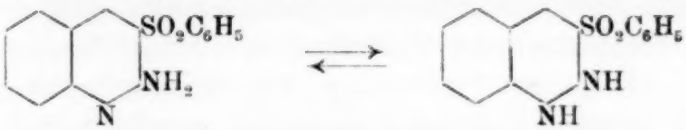
Golddoppelsalz, $C_{15}H_{12}N_2SO_2.HAuCl_4$, analog wie das Platinsalz bereitet, scheidet sich das Salz aus der heißen alkoholischen Lösung in Form goldgelber Nadeln ab, die bei 200° schmelzen und bei 105° keinen Gewichtsverlust zeigten.

0,1950 g gaben 0,609 g Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	31,6	31,25 % .

Ein Jodmethylat hat bisher aus dem α-Amino-β-benzolsulfonchinolin nicht erhalten werden können. Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung im Rohr bei 100 bis 110° lieferte die unveränderte Base zurück. Es ist dies um so überraschender, als J. Tröger und W. Menzel (a. a. O.) bei den β-arylsulfonierten Chinaldinen Jod- und auch Chlormethylate in gut krystallisiertem Zustande erhalten haben, von denen allerdings die ersteren nicht wasser-, sondern nur alkohollöslich sich erwiesen. Es scheint somit die in α-Stellung befindliche Amidogruppe die Basizität der Chinolinbase nicht zu erhöhen, sondern die Bildung eines Halogenalkylates zu erschweren. Es wäre ja nicht ausgeschlossen, daß das α-Amino-β-benzolsulfonchinolin als tautomere Verbindung vorliegt. In solchem Falle müßte aber dann wenigstens mit Jodmethyl und

Alkali eine Methylierung möglich sein. Doch auch dies scheint, soweit die bisherigen Versuche an den Benzol- und p-Toluol-



sulfonderivaten der α-Aminochinoline erkennen lassen, nicht einzutreten, oder, wenn es wirklich möglich ist, nur mit großer Schwierigkeit durchführbar zu sein.

β-Benzolsulfoncarbostyril[1]), $C_{15}H_{11}NSO_3$. Man löst α-Amino-β-benzolsulfonchinolin (1 g) in Eisessig in der Wärme und erhitzt diese Lösung mit etwas mehr als der für 1 Mol. NOONa berechneten Menge einer wäßrigen Nitritlösung so lange auf dem Wasserbade, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Bereits nach kurzem Erhitzen schied sich ein gelblichweißer Körper aus, dessen Menge bei längerem Erhitzen zunahm. Aus Eisessig erhält man die Verbindung in Form von langen balkenförmigen Prismen vom Schmp. 312°. In Wasser ist sie unlöslich, desgleichen in verdünntem Alkali, schwer löslich in Alkohol und in konzentriertem Alkali, leichter löslich in Eisessig, leicht löslich hingegen in alkoholischer Natriumäthylatlösung.

I. 0,1428 g gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
II. 0,1682 g „ 7,7 ccm N bei 24° und 758 mm.
III. 0,1524 g „ 0,1275 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	63,13	63,37	—	—	%
H	3,89	3,85	—	—	„
N	4,91	—	5,2	—	„
S	11,22	—	—	11,5	„ .

Allem Anschein nach liegt in dem Carbostyrilderivat eine Verbindung von tautomerer Form vor. In wäßriger Alkalilauge löst sie sich infolge von hydrolytischer Spaltung nicht. In einer Natriumäthylatlösung hingegen ist die Verbindung leicht löslich. Um zu sehen, ob bei Wasserausschluß sich ein Salz bereiten läßt, wurde die Verbindung in einer mit absolutem Alkohol hergestellten alkoholischen Natriumäthylatlösung

[1]) Konstitutionsformel siehe Einleitung.

(berechnete Menge) in gelinder Wärme gelöst. Beim Erkalten einer solchen Lösung scheidet sich ein, teils amorpher, teils aus feinen Nadeln bestehender gelblichweißer Körper ab, in dem das Natriumsalz der Carbostyrilverbindung (Analyse später) vorliegt. Daß die Verbindung als Hydroxylverbindung zu reagieren vermag, wird außer durch die angeführte Salzbildung auch durch die Überführung des Carbostyrilderivates in ein α-Chlorsubstitut mittels PCl_5 bewiesen. Im Carbostyrilderivat sind die basischen Eigenschaften des Chinolins vollständig aufgehoben. Ein Versuch, ein Perchlorat zu gewinnen, indem man die Eisessiglösung der Verbindung mit Überchlorsäure versetzt, den entstandenen Niederschlag durch Erwärmen in Lösung bringt und dann wieder auskrystallisieren läßt, gab das chlorfreie unangegriffene Carbostyrilderivat und kein Salz.

β-Benzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonessigester. Gelegentlich einer anderen, im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung war festgestellt worden, daß o-Amidobenzaldehyd und Arylsulfonacetophenone, die beide aufeinander in alkoholischer Lösung, selbst in Gegenwart eines Katalysators nicht einwirken, sich glatt zu Chinolinderivaten umsetzen lassen, wenn man die beiden genannten Komponenten im Rohr auf eine geeignete Temperatur erhitzt. Dieser letztgenannte Weg ist auch zur Darstellung des genannten Carbostyrilderivates versucht worden. Es gab hierbei mancherlei Kondensationsmöglichkeiten zu berücksichtigen. o-Amidobenzaldehyd konnte mit Benzolsulfonessigester zu einer offenen Kette, einem β(o)-Amidobenzol-α-benzolsulfonacrylsäureester, $NH_2C_6H_4CH{:}C(SO_2C_6H_5).COOC_2H_5$ zusammentreten, in diesem Falle hätte eine Verbindung von 61,63 % C, 5,2 % H, 4,2 % N und 9,7 % S vorgelegen. Diese offene Kette konnte aber weiterhin Alkohol bzw. Wasser abspalten und ein β-Benzolsulfonderivat vom Carbostyril bzw. dessen Äthyläther ergeben. Im Falle des freien Carbostyrils mußte die Verbindung folgende Werte ergeben. C = 63,14 %, H = 3,88 %, N = 4,9 %, S = 11,22 %, für den Fall, daß ein Carbostyriläther vorläge, verlangt dieser folgende Werte: C = 65,15 %, H = 4,83 %, N = 4,47 %. Die Analysen zeigen, daß dasselbe Carbostyrilderivat entstanden ist, das aus α-Amino-β-benzolsulfonchinolin mittels salpetriger Säure erhalten werden

kann. Zwecks Darstellung des Carbostyrilderivates wurden äquivalente Mengen von o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonessigsäureäthylester im geschlossenen Rohre 2—3 Stunden im Luftbade, allmählich bis auf 170° ansteigend, erhitzt. Bei etwa 30° trat Verflüssigung der Komponenten ein, bei 130° schied sich dann ein festes Produkt ab, das bei 170° wieder gelöst war. Nach beendeter Reaktion wurde der erkaltete Rohrinhalt zur Beseitigung von nicht in Reaktion getretenem Aldehyd bzw. Ester mit Alkohol gelinde erwärmt und der in Alkohol schwer lösliche Anteil aus Eisessig krystallisiert. Man erhält so das β-Benzolsulfoncarbostyril in gelblichweißen, an den Enden abgestumpften Nadeln, die bei 312° schmelzen, in Alkohol und konzentriertem Alkali schwer, in Eisessig leichter löslich sind.

I. 0,1595 g gaben 0,3676 g CO_2 und 0,0550 g H_2O.
II. 0,1412 g „ 0,326 g CO_2 „ 0,0490 g H_2O.
III. 0,1705 g „ 7,3 ccm N bei 19° und 763 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,14	62,85	62,97	— %
H	3,88	3,86	3,88	— „
N	4,9	—	—	5,03 „ .

β-Benzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid. Als äquivalente Mengen von Aldehyd und Amid etwa 3 Stunden auf 150—160° im Luftbade erhitzt wurden, war nach vollendeter Reaktion beim Öffnen des erkalteten Rohres Ammoniak deutlich nachweisbar. Der öfter mit Wasser digerierte und mit Alkohol in gelinder Wärme behandelte Rohrinhalt lieferte, nachdem hierdurch die nicht in Reaktion getretenen Anteile der Komponenten beseitigt waren, aus Eisessig das β-Benzolsulfoncarbostyril in Form der oben beschriebenen gelblichweißen Nadeln vom Schmp. 312°

I. 0,1368 g gaben 0,3157 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.
II. 0,2164 g „ 9,2 ccm N bei 15° und 756 mm.
III. 0,1644 g „ 0,1333 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,14	62,94	—	— %
H	3,88	3,79	—	— „
N	4,9	—	5,0	— „
S	11,22	—	—	11,14 „ .

Die weiter unten beschriebenen Versuche in der Toluolreihe lehren, daß man zur Darstellung des Arylsulfoncarbostyrils auch o-Amidobenzaldehyd mit Arylsulfonessigsäure kondensieren kann.

Natriumsalz des β-Benzolsulfoncarbostyrils, $C_{15}H_{10}NSO_3Na$. Dieses Salz gewinnt man, wenn man das Carbostyril in der berechneten Menge absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung durch gelindes Erwärmen löst und dann diese Lösung erkalten läßt. Unrein erhält man das Salz, wenn man keinen absoluten Alkohol benutzt, da dann eine partielle hydrolytische Spaltung eintritt. Das reine Salz zeigt bei 105° keinen Gewichtsverlust.

0,2134 g gaben 0,0498 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,49	7,56 % .

β-Benzolsultoncarbostyriläthyläther, $C_{17}H_{15}NSO_3$. Die synthetische Bereitung dieses Äthers ist der beste Beweis, daß bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit Benzolsulfonessigsäureäthylester das β-Benzolsulfoncarbostyril und nicht dessen Äthyläther entsteht. Letzteres wäre denkbar, wenn die Kondensation der genannten Komponenten unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser und nicht unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol, wie es tatsächlich der Fall ist, vor sich ginge. Zu dem vorgenannten Carbostyriläther gelangt man, wenn man β-Benzolsulfoncarbostyril mittelst PCl_5 in β-Benzolsulfon-α-chlorchinolin (s. unten) überführt und letzteres etwa 1 Tag lang mit etwas mehr als der berechneten Menge absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist eine deutliche Chlornatriumabscheidung bemerkbar. Die alkoholische Lösung wurde abgedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt und der darin unlösliche Teil aus Alkohol krystallisiert. Auf diese Weise erhält man den Äther in Form kleiner, schwach gelblicher Prismen, die bei 190°, also über 100° tiefer als das entsprechende Carbostyril schmelzen und viel leichter in Alkohol löslich sind als das letztere.

I. 0,1341 g gaben 0,3195 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.
II. 0,1484 g „ 0,3539 g CO_2 „ 0,0630 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	65,15	64,98	65,04 %
H	4,85	4,95	4,75 „ .

Ein Versuch, den obigen Äthyläther aus dem freien Carbostyril durch Einwirkung von Äthyljodid und Natriumäthylat zu gewinnen, war ohne Erfolg. Als hingegen das oben angeführte Natriumsalz des Carbostyrils in absolut alkoholischer Suspension mit Jodäthyl im Rohr 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde, konnte, nachdem der Rohrinhalt durch Abdampfen von Alkohol befreit, der Abdampfrückstand mit kaltem Wasser mazeriert und schließlich aus Alkohol krystallisiert wurde, ein in Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmp. 184° erhalten werden. Der gefundene Schmelzpunkt lag allerdings bei diesem Produkte tiefer als bei dem auf dem anderen Wege dargestellten Äther, doch läßt die Analyse keinen Zweifel darüber zu, daß es sich um den gewünschten Carbostyriläthyläther handelt.

0,0490 g gaben 0,1171 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65 15	65,18 %
H	4,85	4,8 „ .

α-Chlor-β-benzolsulfonchinolin, $C_{15}H_{10}NSO_2Cl$. Diese Chlorverbindung erhält man, wenn das Carbostyrilderivat mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 und einigen Tropfen $POCl_3$ im Rohr auf etwa 160° so lange erhitzt wird, bis keine HCl-Entwicklung mehr erfolgt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Eiswasser zersetzt, das anfangs schmierig, allmählich aber fest werdende Reaktionsprodukte mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Schwieriger gestaltet sich die Umsetzung zwischen dem Carbostyril und PCl_5, wenn man ohne Druck im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade bei 180° erhitzt. Die Menge des bei beiden Methoden benutzten $POCl_3$ betrug 5—10 Tropfen auf etwa 2—4 g Carbostyril, die Menge des PCl_5 etwas mehr, als sich für 1 Mol. PCl_5 berechnet. Arbeitet man ohne Druck, so ist die Reaktion etwas langsamer, gibt aber eine bessere Ausbeute. Die reine, aus wenig Alkohol krystallisierte Verbindung bildet breite, balkenförmige

Krystalle vom Schmp. 150° und ist in Alkohol relativ leicht löslich.

0,1890 g gaben 0,0910 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	11,68	11,9 %.

Um die Beweglichkeit des Chloratoms in vorgenannter Chlorverbindung zu prüfen, ist die Einwirkung verschiedener Reagentien auf diese untersucht worden. Ein Ersatz des Chlors durch SO_3H, wie ihn E. Besthorn und B. Geisselbrecht (a. a. O.) bei Darstellung der Chinolin-α-sulfosäure aus α-Chlorchinolin und Natriumsulfit erzielt, ließ sich bei dem α-Chlor-β-benzolsulfonchinolin nicht bewerkstelligen. Als eine Lösung von 2 g Na_2SO_3 in 10 ccm Wasser, die mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt war, mit 1 g des α-Chlor-β-benzolsulfonchinolins mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde, trat keine Umsetzung ein. Ein gleiches negatives Resultat gab Erhitzen derselben Komponenten mit oder ohne Katalysator im Rohr bei 180—190°. Daß in dem α-Chlor-β-benzolsulfonchinolin daß α-ständige Chloratom aber durch andere Gruppen ersetzbar ist, zeigen die Synthese des Carbostyriläthers und die nachstehend beschriebenen Versuche, bei denen das Chlor gegen SH und SO_2R ausgetauscht werden konnte.

α,β-Dibenzolsulfonchinolin, $C_{21}H_{15}NS_2O_4$, entsteht, wenn man α-Chlor-β-benzolsulfonchinolin mit überschüssigem benzolsulfinsauren Natrium in alkoholischer Lösung im Rohr einige Tage im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung erfolgt nur langsam und läßt sich am abgeschiedenen Chlornatrium verfolgen. Nach vollendeter Umsetzung entfernt man aus dem Rohrinhalt durch Abdampfen den Alkohol, aus dem Trockenrückstand durch Mazerieren mit kaltem Wasser gebildetes Chlornatrium und nicht in Reaktion getretenes sulfinsaures Salz und reinigt den in Wasser unlöslichen Teil durch wiederholtes Krystallisieren aus Alkohol. Man erhält auf diese Weise das Disulfon in feinen gelblichweißen, an den Enden abgestumpften Nadeln vom Schmp. 204°.

0,1084 g gaben 0,1210 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	15,64	15,33 %.

Die Vermutung, daß von den beiden Arylsulfongruppen diejenige, welche sich am α-Kohlenstoffatom befindet, weniger fest gebunden sein wird als diejenige am β-Kohlenstoffatom, wird bestätigt durch eine Ätzkalischmelze des Disulfons, bei der das β-Benzolsulfoncarbostyril erhalten, also die α-Benzolsulfongruppe durch OH ersetzt wird.

β-Benzolsulfonthiocarbostyril, $C_{15}H_{11}NS_2O_2$. Dieses in α-Stellung eine SH-Gruppe enthaltende Chinolinderivat erhält man, wenn man β-Benzolsulfon-α-chlorchinolin mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen KSH-Lösung im Rohr 1 Tag bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Dampft man dann den Alkohol des Rohrinhaltes ab, behandelt den Abdampfrückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert das darin Unlösliche aus Alkohol, so erhält man das Thiocarbostyril in langen, feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 241°, die in Alkohol ziemlich schwer, in verdünntem Alkali hingegen leicht löslich sind.

0,0750 g gaben 0,1147 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
S	21,23	21,0 %.

β-Benzolsulfonthiocarbostyrilmethyläther, $C_{16}H_{13}NS_2O_2 = C_9H_5N(SCH_3)(SO_2C_6H_5)$. Schüttelt man die gelb gefärbte Lösung des obigen Thiocarbostyrils in verdünnter Natronlauge mit Methylsulfat, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, letztere trübt sich und scheidet allmählich einen gelblichweißen Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in langen gelben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 175° erhalten wird.

0,0756 g gaben 0,1685 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	60,92	60,8 %
H	4,17	4,24 „ .

Im Anschluß an die Versuche mit Benzolsulfonacetonitril sind auch p-Toluol- und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in ihrem Verhalten gegen o-Nitro- und o-Amidobenzaldehyd untersucht worden.

α(p)-Toluolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril, $C_{16}H_{12}N_2SO_4 = (o)NO_2.C_6H_4.CH:C(SO_2C_7H_7)CN$, erhält man in

einer Ausbeute von etwa 70%, wenn man äquivalente Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril in wenig Alkohol in der Wärme löst und die Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Pyridin stehen läßt. Bereits nach kurzem Stehen schieden sich weiße Nädelchen ab, deren Menge bei weiterem Stehen zunahm. Da die Krystalle auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht einheitlich erschienen, so wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsgemisch dann längere Zeit in der Kälte sich überlassen. Krystallisiert man das so gewonnene Kondensationsprodukt jetzt nochmals aus Alkohol um, so ist das Produkt ganz einheitlich und bildet lange, gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 152°, die in Alkohol löslich, in Eisessig leicht löslich und in Wasser unlöslich sind.

I. 0,1516 g gaben 0,3254 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
II. 0,1680 g „ 0,3612 g CO_2 „ 0,0558 g H_2O.
III. 0,1706 g „ 0,3655 g CO_2 „ 0,0579 g H_2O.
IV. 0,1358 g „ 0,2921 g CO_2 „ 0,0464 g H_2O.
V. 0,1004 g „ 0,0700 g $BaSO_4$.
VI. 0,1250 g „ 0,0895 g $BaSO_4$.
VII. 0,1619 g „ 12,5 ccm N bei 24° und 758 mm.

	Berechnet:	Gefunden:						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	58,52	58,55	58,64	58,43	58,67	—	—	— %
H	3,68	3,67	3,72	3,8	3,8	—	—	— „
S	9,75	—	—	—	—	9,58	9,84	— „
N	8,54	—	—	—	—	—	—	8,85 „ .

Beim Erhitzen des obigen Nitrils mit 50 prozent. Schwefelsäure trat eine Verseifung der Cyangruppe nicht ein. Als jedoch das Nitril mit wäßrigem Alkali auf dem Wasserbade erhitzt wurde, erfolgte allmählich Lösung des Nitrils und Ammoniak konnte nachgewiesen werden. Die rotbraun gefärbte Lösung gab mit Salzsäure keine Fällung, nur ein Farbenumschlag nach Grau trat ein und beim Ausäthern konnte ein dunkelbraunes, allmählich festwerdendes Öl, dessen Weiterverarbeitung vorläufig unterblieb, gewonnen werden.

Reduktion des α(p)-Toluolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu α-Amido-β(p)-toluolsufonchinolin, $C_{16}H_{14}N_2SO_2$. Die Reduktion erfolgt analog der des entsprechenden Benzolderivats, ebenso die Aufarbeitung des Reak-

tionsproduktes. Man erhält das Chinolinderivat in balkenförmigen Prismen, deren Schmelzpunkt sehr leicht durch Verunreinigungen herabgedrückt wird. So kam es, daß bei den ersten Reduktionsversuchen Produkte vom Schmp. 184 bis 186° erhalten wurden, während es bei späteren Versuchen gelang, den Schmelzpunkt bis auf 210° zu erhöhen. Wahrscheinlich sind es Spuren von Schwefel oder Zinnsalz, die der Verbindung hartnäckig anhaften und schwer durch Umkrystallisieren zu beseitigen sind. Bei den analogen Versuchen in der Benzolreihe und Chlorbenzolreihe lassen sich die Reduktionsprodukte bedeutend leichter rein gewinnen. Daß es sich aber um das α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin handelt, zeigt das Auftreten von Chinolingeruch beim Erhitzen mit Zinkstaub; die nachstehende Stickstoffbestimmung und der Schmelzpunkt einer Mischprobe des erhaltenen Produktes mit dem bei der Kondensation von o-Amidobenzaldehyd mit p-Toluolsulfonacetonitril entstehenden Chinolinderivate.

I. 0,0831 g gaben 6,75 ccm N bei 22° und 747 mm.
II. 0,0892 g „ 7,1 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
N	9,4	9,24	9,3 %.

α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril, $C_{16}H_{14}N_2SO_2$. Zu diesem Chinolinderivate gelangt man, wenn man die genannten Kompenenten in rein alkoholischer oder verdünnt alkoholischer Lösung nach Zusatz von wenig Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt oder wenn man die Komponenten in wäßrig alkalischer Lösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man in rein alkoholischer Lösung arbeitet. Man erzielt so eine Ausbeute von 95—100% und erhält das Reaktionsprodukt als einheitlichen, gut krystallisierenden Körper. Arbeitet man in verdünntem Alkohol, so erhält man erst nach dem Umkrystallisieren einheitlich aussehende Reaktionsprodukte. Die günstigsten Ergebnisse wurden bei folgender Versuchsanordnung erzielt: 4,9 g p-Toluolsulfonacetonitril löst man in etwa 75 ccm Alkohol, setzt 3 g möglichst frisch bereiteten o-Amidobenzaldehyd und 1 ccm NaOH (von 7,5% etwa) zu und erhitzt

die nach Zusatz des Alkalis eine orangegelbe Farbe annehmende Lösung etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ stündigem Erhitzen erfolgt bereits Krystallabscheidung, die sich mit der Erhitzungsdauer vermehrt. Nach beendigter Reaktion sammelt man die Krystalle und wäscht sie ein wenig mit kaltem Alkohol aus. Als statt der erwähnten 75 ccm Alkohol nur 30 ccm angewendet wurden, war das krystallinische Reaktionsprodukt weniger einheitlich und zeigte den Schmp. 204°, vermutlich sind es geringe Mengen von nicht in Reaktion getretenem Nitril, die das Produkt verunreinigen. Aus mit etwas Wasser verdünntem Eisessig krystallisiert das Chinolinderivat in gelblichweißen bzw. schwefelgelben, balkenförmigen Prismen vom Schmp. 214°. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich.

I. 0,1946 g gaben 0,4609 g CO_2 und 0,0861 g H_2O.
II. 0,1560 g „ 0,3678 g CO_2 „ 0,0662 g H_2O.
III. 0,1250 g „ 0,0982 g $BaSO_4$.
IV. 0,2057 g „ 17 ccm N bei 18,5° und 754 mm.
V. 0,1513 g „ 13 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	64,43	64,59	64,3	—	—	—%
H	4,7	4,95	4,75	—	—	— „
S	10,74	—	—	10,8	—	— „
N	9,4	—	—	—	9,6	9,8 „ .

Daß die Kondensation, wie schon oben gesagt, auch ohne Erwärmung möglich ist, lehrte ein Versuch, bei dem 0,49 g Nitril in 1 ccm wäßriger Natronlauge (7,5%) gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g o-Amidobenzaldehyd in 15 ccm Wasser versetzt wurden. Es entstand sofort eine Abscheidung eines citronengelben Pulvers, dessen Menge sich beim Stehen vermehrte. Nach $1^1/_2$ tägigem Stehen gab das abgeschiedene und aus Alkohol umkrystallisierte Produkt die gleiche Verbindung wie oben. Versuche, an Stelle von Natronlauge das Pyridin als Reaktionsbeschleuniger zu verwenden, bewährten sich nicht.

Daß es sich in dem aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril entstehenden Körper um ein Chinolinderivat handelt, konnte man mit ziemlicher Sicherheit aus der Analyse, dem negativen Verseifungsergebnis mit Natronlauge und vor allem durch das Auftreten des Chinolin-

geruchs beim Erhitzen mit Zinkstaub schließen. Den einwandfreien Beweis lieferte aber erst der Chinolinnachweis selbst. Bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom entstand ein Destillat, aus dem das Platindoppelsalz des Chinolins sich gewinnen ließ. Das wiederholt umkrystallisierte Salz bildete rotgelbe sechseckige, bei 217—221° schmelzende Krystalle, die den für ein Platinsalz des Chinolins geforderten Pt-Gehalt zeigten. Für genanntes Salz ist in der Literatur der Schmp. 219—224° angegeben.

0,1690 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0494 g Pt.

Berechnet für $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	29,17	29,2 %.

Nachstehend seien einige Salze und Doppelsalze des α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolins beschrieben.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2.HCl$. Scheidet sich aus der heiß bereiteten Lösung in Salzsäure (1:1) in langen, feinen weißen Nadeln ab. Auch aus alkoholischer Salzsäure kann man das Chlorhydrat krystallisieren. Beim anhaltenden Waschen mit Wasser verliert das Salz seine weiße Farbe, es geht unter Säureabgabe in die gelblich gefärbte freie Base wieder über. Unter 100° zeigt das Salz keinen Gewichtsverlust, beim Erhitzen über 100° erfolgt Zersetzung. Zur Bestimmung der an die Base addierten Salzsäure dient am besten eine ammoniakalische Digestion.

0,1508 g gaben 0,0643 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	10,6	10,55 %.

Nitrat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2.HNO_3$, analog dem Chlorhydrat mit konzentrierter Salpetersäure bereitet: Lange feine, weiße Nadeln von wolligem Aussehen. Das Salz verliert beim anhaltenden Waschen mit Wasser seine weiße Farbe, geht unter Säureverlust in die gelblich gefärbte Base über und zersetzt sich schon bei 70° unter Braunfärbung.

I. 0,1043 g gaben 0,2029 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.
II. 0,1253 g „ 13 ccm N bei 23° und 761 mm.
III. 0,1281 g „ 13 ccm N bei 24° „ 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	53,16	53,06	—	— %
H	4,2	4,4	—	— „
N	11,64	—	11,98	11,58 „.

Saures Sulfat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2.H_2SO_4$, wird beim Lösen mit einer Mischung von 1 Tl. Wasser und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure erhalten und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als gallertartige Masse ab. Filtriert man hingegen die noch klare warme Lösung in etwa die gleiche Raummenge Alkohol, so scheidet sich aus einer solchen Lösung das Sulfat in langen, feinen, weißen Nadeln ab. Auch dieses Salz wird beim anhaltenden Waschen mit Wasser unter Rückbildung der Base zerlegt. Desgleichen zersetzt wird das Salz beim Erhitzen über 100°, es verliert sein krystallinisches Äußere und zerfällt unter Gelbfärbung. Bestimmt wurde nur in dem Salz die addierte H_2SO_4.

0,1512 g gaben 0,0899 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4	24,76	24,98 %.

Saures Oxalat, $C_{16}H_{14}N_2SO_2(COOH)_2$. Mit einer in der Kälte gesättigten alkoholischen Oxalsäurelösung bringt man die Base in der Wärme in Lösung. Die filtrierte Lösung scheidet dann beim Erkalten das Salz in langen weißen Nadeln ab, die durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden.

0,1870 g gaben 0,3804 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	55,65	55,48 %
H	4,16	4,24 „ .

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{14}N_2SO_2)_2H_2PtCl_6 + H_2O$. Zu diesem Krystallwasser enthaltenden Salze gelangt man, wenn die Base, in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und nach Zugabe von wäßriger Platinchloridlösung die entstandene amorphe Fällung durch gelindes Erwärmen wieder gelöst wird. Beim Abkühlen schied sich das Salz in rötlichgelben Prismen ab.

0,1974 g dieses Salzes verloren bei 105° 0,0037 g = 1,87 %
0,1440 g „ „ „ „ „ 0,0022 g = 1,53 „ .

Der Wassergehalt obiger Formel berechnet sich zu 1,79 %.

I. 0,1937 g des H_2O-freien Salzes gaben 0,0378 g Pt.
II. 0,1418 g „ „ „ „ 0,0279 g Pt.

	Berechnet für H_2O-freies Salz:	Gefunden: I.	II.
Pt	19,4	19,52	19,67 %.

Goldsalz, $C_{16}H_{14}N_2SO_2.HAuCl_4$, analog dem Platinsalze bereitet, scheidet sich das Salz in feinen goldgelben Nadeln ab, die bei 207° schmelzen und bei 105° keinen Gewichtsverlust erfahren.

I. 0,1754 g gaben 0,0541 g Au.
II. 0,1608 g „ 0,0495 g Au.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Au	30,95	30,84	30,79 % .

β(p)-Toluolsulfoncarbostyril, $C_{16}H_{13}NSO_3$. Analog der Benzolverbindung bereitet, scheidet es sich als gelbliches Produkt ab, das in Alkohol sehr schwer, in Eisessig leichter löslich ist, in Wasser und Salzsäure unlöslich ist. Es bildet kleine gelbliche, bei 300° schmelzende Prismen, aus Eisessig.

I. 0,1513 g gaben 0,3566 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.
II. 0,1578 g „ 0,3708 g CO_2 „ 0,0600 g H_2O.
III. 0,2284 g „ 9,5 ccm N bei 19° und 762 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
C	64,19	64,28	64,08	— %
H	4,38	5,2	4,26	— „
N	4,68	—	—	4,87 „ .

Daß es sich in der beschriebenen Verbindung um ein α-Oxychinolinderivat handelt, wird auch durch die drei folgenden Synthesen bewiesen.

β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäureester. Es entsteht, wenn man molekulare Mengen von Aldehyd und Ester 3 bis 4 Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzt, den Rohrinhalt mit Alkohol zwecks Entfernung nicht in Reaktion getretener Komponenten gelinde erwärmt und dann den unlöslichen Anteil aus Eisessig krystallisiert. Die Eigenschaften sind die gleichen wie oben.

0,0753 g gaben 0,1775 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,19	64,24 %
H	4,38	4,7 „ .

β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetamid. Entsteht aus

den Komponenten unter NH_3-Abspaltung beim 3 stündigen Erhitzen auf 160—170°. Die Reinigung geschieht analog wie bei der Synthese mittels des Esters. Gelblichweiße, bei 300° schmelzende Prismen.

I. 0,1678 g gaben 0,3944 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.
II. 0,2175 g „ 0,1685 g $BaSO_4$

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	64,19	64,1	— %
H	4,38	4,31	— „
S	10,7	—	10,74 „ .

β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäure. Auch bei dieser Synthese wurden die Komponenten einige Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzt und der Rohrinhalt wie oben weiter verarbeitet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurde das Carbostyrilderivat vom Schmp. 299—300° erhalten. Die Schmelzpunktsbestimmung von Mischproben des nach den 4 geschilderten Methoden erhaltenen Carbostyrilderivates beweist dessen Identität. Als beste Darstellungsmethode ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidoverbindung anzusehen, von den anderen 3 Methoden ist diejenige, bei der man von dem Ester ausgeht, die beste, diejenige, bei der man von der Säure ausgeht, die schlechteste. Daß aber auch im letzteren Falle, wenn auch in schlechterer Ausbeute, das Carbostyrilderivat entsteht, beweist, abgesehen von dem Schmelzpunkte, die Analyse.

0,1649 g gaben 0,3875 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	64,19	64,09 %
H	4,38	4,22 „ .

Natriumsalz des β(p)-Toluolsulfoncarbostyrils, $C_{16}H_{12}NSO_3Na$. Die sauren Eigenschaften sind in diesem Derivate nur sehr schwach ausgeprägt, die basischen hingegen ganz erloschen. Weder in wäßrigem Ätzalkali noch in Mineralsäuren ist daher diese Verbindung löslich. Salze mit Mineralsäuren lassen sich überhaupt nicht darstellen, während die Darstellung des Natriumsalzes nur bei vollständigem Ausschluß von Wasser gelingt. Zu diesem Zwecke löst man das Carbo-

styrilderivat in der berechneten Menge Natriumäthylates, das man mittels absolutem Alkohol sich bereitet, durch gelindes Erwärmen auf. Diese Auflösung erfolgt schwieriger als bei dem entsprechenden Benzolderivat und beim Erkalten der Lösung scheidet sich dann das Natriumsalz in Form einer gelblichweißen Masse ab.

0,2134 g gaben 0,0460 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	7,16	6,98 %.

β(p)-Toluolsulfoncarbostyriläthyläther, $C_{16}H_{12}NSO_2(OC_2H_5)$. Den Äther kann man nur aus dem α-Chlor-β(p)-toluolsulfonchinolin durch Umsetzung mit Natriumäthylat erhalten. Zu diesem Zwecke erhitzt man es mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung 1—2 Tage im Rohr bei Wasserbadtemperatur, befreit den Rohrinhalt durch Abdampfen vom Alkohol, mazeriert den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert den so gewonnenen Äther aus Alkohol. Er bildet ein gelblichweißes, bei 207—207,5° schmelzendes Krystallpulver.

0,1192 g gaben 0,2884 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,03	65,98 %
H	5,2	5,4 „ .

Ein Versuch, den Äthyläther des β(p)-Toluolsulfoncarbostyrils aus letzterem durch Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat zu erhalten, führte nicht zum Ziele, es wurde nach längerem Erhitzen bei Wasserbadtemperatur das bei 300° schmelzende Carbostyril zurückerhalten, was auch durch eine Analyse bestätigt wird.

0,0823 g gaben 0,1940 g CO_2 und 0,0312 g H_2O, entspr. 64,29 % C und 4,25 % (Theorie C = 64,19, H = 4,38 %).

Bei genanntem Versuche war allerdings nur gewöhnlicher Alkohol benutzt worden. Es ist möglich, daß, wenn man absoluten Alkohol anwendet, auch auf diesem Wege der Äther erhältlich ist.

β(p)-Toluolsulfon-α-chlorchinolin, $C_{16}H_{12}NSO_2Cl$. Die Darstellung dieses α-Chlorchinolinderivates bereitete im Gegensatz zu derjenigen des entsprechenden Benzolsulfon-α-chlor-

chinolins große Schwierigkeit und führte die Umsetzung des obigen Carbostyrils mit Phosphorpentachlorid nicht immer zu demselben Produkte. Die Versuche sind mit und ohne Druck, mit einem geringen und einem größeren Überschuß von PCl_5 in Gegenwart von wenig $POCl_3$ ausgeführt worden. Als die Versuche im Rohr durch 3—4 stündiges Erhitzen der Komponenten und in Gegenwart von etwas $POCl_3$ bei etwa 160° ausgeführt wurden, resultierte nach dem Zersetzen des erkalteten Rohrinhaltes mit Eiswasser ein anfangs klebriges, allmählich fest werdendes Produkt, das aus verdünntem Alkohol in langen feinen Nadeln, aus reinem Alkohol in gelblichen Nadeln erhalten wurde und nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 178—179° zeigte. Solche hochschmelzende Chlorprodukte zeigten einen höheren Chlorgehalt (12,8 bzw. 12,1% Cl) als die Theorie (11,17% Cl) verlangt. Durch häufiges Umkrystallisieren kommt man schließlich zu einem annähernd reinen Monochlorprodukt vom Schmp. 178—179° (Analyse I). Reiner ist das Produkt, wenn man auf das Carbostyril nur etwas mehr als die berechnete Menge PCl_5 und etwas $POCl_3$ ohne Druck einwirken läßt, nach vollendeter Umsetzung das $POCl_3$ verjagt und den Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Ein so bereitetes Produkt diente zur Analyse II.

I. 0,1411 g gaben 0,0656 g AgCl.
II. 0,1577 g „ 0,0714 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
Cl	11,17	11,5	11,2 %.

Ein bei 132° schmelzendes Produkt mit sehr hohem Chlorgehalt wurde gewonnen, als das Carbostyril mit einem großen Überschuß[1]) von Pentachlorid umgesetzt war.

I. 0,1836 g gaben 0,1504 g AgCl.
II. 0,1681 g „ 0,1370 g AgCl.

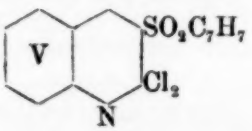
	Berechnet für $C_{16}H_{11}NSO_2Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
Cl	20,15	20,27	20,16%.

[1]) Der große Überschuß an PCl_5 wurde genommen, weil nach dem Zersetzen mit Eiswasser neben dem Chlorkörper immer Carbostyril resultierte. Die Bildung des durch hydrolytische Spaltung entstandenen Carbostyrils wird vermieden, wenn man keinen Überschuß an PCl_5 nimmt und $POCl_3$ verjagt.

Bei einer anderen Versuchsreihe, gleichfalls mit großem Pentachloridüberschuß resultierte nach der Verarbeitung und Reinigung ein hellgelbes, gut krystallisierendes, bei 122—124° schmelzendes Produkt, dessen Analyse sogar noch einen höheren Chlorgehalt zeigte.

I. 0,1011 g gaben 0,0921 g AgCl, entsprechend 22,54 %.
II. 0,1202 g „ 0,1080 g AgCl, „ 22,41 „.

Dieses von den Chlorderivaten am niedrigsten schmelzende Produkt zeigt sogar noch 2 % Chlor mehr als obige Dichlorverbindung. Ob es sich hierbei um ein Produkt handelt, dessen Verunreinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht oder schwierig zu beseitigen ist, blieb vorderhand unaufgeklärt, nachdem der richtige Weg zur Bereitung einer reinen Monochlorverbindung gefunden war. Aus den obigen Zahlen 20,27 bzw. 20,16 % Cl sollte man schließen, daß vielleicht ein Di-



chlorderivat von vorstehender Formel (V) vorliege, das durch Ersatz des O in der tautomeren Form des Carbostyrils durch Cl_2 entstanden wäre. Um ein HCl-Additionsprodukt eines Monochlorderivates kann es sich nicht handeln, da bei Digestion des Dichlorderivates mit wäßrigem Ammoniak eine HCl-Abspaltung nicht nachzuweisen war. Daß überschüssiges Pentachlorid aus Hydrocarbostyril ein α,β-Dichlorchinolin erzeugt, hat A. v. Baeyer[1]) gezeigt, der mit der 7 fachen Menge PCl_5 arbeitete. Ein analoger Fall kann in obigem Dichlorderivat nicht vorliegen, da in dem als Ausgangsmaterial angewandten Carbostyrilderivat bereits die β-Stellung durch $SO_2C_7H_7$ besetzt ist. Vielleicht ist das zweite Chloratom für das noch unbesetzte H-Atom der γ-Stellung eingetreten. Vorläufig hat sich die Untersuchung nur auf die Reaktionsfähigkeit des Chloratomes in dem β-Toluolsulfon-α-chlorchinolin erstreckt und ist in letzterem das Chlor, wie oben schon gezeigt wurde, mittels Natriumäthylates gegen OC_2H_5 ersetzt worden.

[1]) Ber. 12, 1320 (1879).

Als letztes der in ihrem Verhalten gegen o-Nitro- und o-Amidobenzaldehyd studierten Nitrile wurde noch das p-Chlorbenzolsulfonacetonitril untersucht.

α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril, $C_{15}H_9N_2SO_4Cl = (o)NO_2C_6H_4CH:C(SO_2C_6H_4Cl)CN$. Aus o-Nitrobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril in alkoholischer Lösung mit Pyridin erhalten. Das aus der Lösung sich abscheidende, aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet lange weiße, bei 156° schmelzende Nadeln, die eine wollige Masse bilden. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

I. 0,1532 g gaben 0,2891 g CO_2 und 0,0387 g H_2O.
II. 0,1342 g „ 9,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	51,64	51,47	— %
H	2,6	2,83	— „
N	8,04	—	8,05 „.

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin, erhalten durch Reduktion des α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl$. Die Reduktion geschah analog den früheren Reduktionsversuchen, die Reinigung der Base durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Man erhält so das Amidochinolinderivat in gelben Prismen vom Schmp. 205°. Die Verbindung ist, wie der Schmelzpunkt einer Mischprobe zeigt, identisch mit dem aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril erhaltenen Produkte und gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub deutlichen Chinolingeruch.

I. 0,1054 g gaben 0,2191 g CO_2 und 0,0339 g H_2O.
II. 0,1191 g „ 9,5 ccm N bei 23° und 755 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	56,5	56,7	— %
H	3,48	3,6	— „
N	8,8	—	9,1 „.

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin, aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl$. Man löst 5,4 g des Nitrils und 3,0 g o-Amidobenzaldehyd in etwa 75 ccm Alkohol, gibt etwa 1 ccm

Natronlauge (7 %) zu und erhitzt die nunmehr goldgelb gefärbte Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt bildet lange, citronengelbe Prismen vom Schmp. 205°. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1781 g gaben 0,3700 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
II. 0,1968 g „ 14,7 ccm N bei 18° und 757 mm.
III. 0,2478 g „ 0,1102 g AgCl.
IV. 0,1794 g „ 0,1336 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	56,5	56,65	—	—	—	%
H	3,5	3,9	—	—	—	„
N	8,8	—	8,7	—	—	„
Cl	11,13	—	—	10,99	—	„
S	10,05	—	—	—	10,23	„ .

Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl.HCl$, wird beim Erhitzen der Chinolinbase mit konzentrierter Salzsäure gewonnen und scheidet sich aus der erkaltenden Lösung in weißen, sehr feinen Nadeln aus, die eine wollige Masse bilden.

0,1209 g gaben 0,0970 g AgCl (nach Carius).

Berechnet auf Gesamtchlor:		Gefunden:
Cl	19,97	19,85 %.

Nitrat, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl.HNO_3$, analog den früher beschriebenen Nitraten bereitet. Weiße dünne Nadeln, die eine wollige Masse darstellen. Wird durch Waschen mit Wasser zersetzt.

0,1551 g gaben 15,0 ccm N bei 18,5° und 757 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,02	11,28 %.

Saures Sulfat, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl.H_2SO_4$. Übereinstimmend hinsichtlich Darstellung und Eigenschaften mit den entsprechenden früher beschriebenen Sulfaten. Feine weiße Nadeln. Bestimmt wurde in dem Sulfat nur der Schwefel der angelagerten Schwefelsäure in einer NH_3-Digestion.

0,1913 g gaben 0,1058 g $BaSO_4$.

Berechnet auf S der addierten H_2SO_4:		Gefunden:
S	7,7	7,6 %.

Saures Oxalat, $C_{15}H_{11}N_2SO_2Cl.(COOH)_2$, analog den früheren Oxalaten bereitet. Weiße Nadeln, die beim Waschen mit Wasser sich zersetzen.

0,1856 g gaben 0,3389 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,93	49,8 %
H	3,2	3,35 „ .

Doppelsalze wurden von obiger Base nicht dargestellt, da durch die vorgenannten Salze der Beweis zur Genüge erbracht ist, daß das α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin basischer Natur ist.

β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril, $C_{15}H_{10}NSO_3Cl$, wird bei Einwirkung einer wäßrigen Natriumnitritlösung auf die Eisessiglösung des α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolins als ein in gelben Prismen krystallisierendes Produkt erhalten. Dasselbe schmilzt bei 287°, ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Eisessig und wird am besten aus letzterem krystallisiert.

I. 0,2040 g verloren bei 105° 0,0330 g, entspr. 16,18 %.
II. 0,1578 g „ bei 105° 0,0258 g, „ 16,35 „.

Ob es sich bei diesem Gewichtsverlust um Krystallessigsäure oder um Krystallwasser handelt, ist nicht festgestellt. Eine Verbindung $C_{15}H_{10}NSO_3Cl + CH_3COOH$ würde für 1 Mol. abgespaltene Essigsäure einen Gewichtsverlust von 15,81 % verlangen, während bei Annahme von 3 Mol. H_2O ein Gewichtsverlust von 14,5 % und von $3^1/_2$ H_2O ein solcher von 16,5 % sich ergeben mußte.

Die nachstehenden Analysen sind mit dem bei 105° getrockneten Produkte ausgeführt.

I. 0,1320 g gaben 0,2723 g CO_2 und 0,038 g H_2O.
II. 0,1675 g „ 6,2 ccm N bei 17° und 750 mm.
III. 0,1710 g „ 0,1264 g $BaSO_4$.
IV. 0,1710 g „ 0,0780 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	56,33	56,26	—	—	—	%
H	3,15	3,22	—	—	—	„
N	4,38	—	4,3	—	—	„
S	10,01	—	—	10,15	—	„
Cl	11,1	—	—	—	11,28	„ .

β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonessigester. Zur Gewinnung des Carbostyrilderivates erhitzt man die genannten Komponenten im Rohr mehrere Stunden auf 170°, zieht nach vollendeter Umsetzung den erkalteten Rohrinhalt mit warmem Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig. Der Schmelzpunkt wurde bei 286° gefunden, also 1° tiefer als die gleiche auf anderem Wege bereitete Verbindung zeigte. Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Produkt.

0,1264 g gaben 0,2603 g CO_2 und 0,0373 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,33	56,17 %
H	3,15	3,3 „ .

In dem angeführten Carbostyrilderivate ist der basische Charakter des Chinolins nicht mehr nachweisbar und der saure Charakter, veranlaßt durch die α-ständige Hydroxylgruppe nur sehr schwach ausgeprägt, so daß ein Natriumsalz nur bei Wasserausschluß erhältlich ist.

Natriumsalz des β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyrils, $C_{15}H_9NSO_3ClNa$. Dieses Salz wird analog den früher beschriebenen Natriumsalzen unter Benutzung von absolut alkoholischer Natriumäthylatlösung in Form eines gelblichweißen amorphen Pulvers erhalten.

0,2347 g gaben 0,0497 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	6,73	6,84 % .

β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyriläthyläther, $C_{17}H_{14}NSO_3Cl$. Diesen Carbostyriläther gewinnt man aus dem β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-chlorchinolin und absolut alkoholischem Natriumäthylate unter Druck. Nach etwa eintägigem Erhitzen im Wasserbade ist die Reaktion vollendet, der Alkohol des Rohrinhaltes wird verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser mazeriert und schließlich aus Alkohol krystallisiert. Man erhält den Äther in Form feiner weißer, bei 173° schmelzender Nadeln.

0,1359 g gaben 0,2911 g CO_2 und 0,0528 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	58,69	58,43 %
H	4,06	4,35 „ .

β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-chlorchinolin, $C_{15}H_9NSO_2Cl_2$, diese Chlorverbindung gewinnt man in guter Ausbeute, wenn man das β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril in Gegenwart von wenig Tropfen Phosphoroxychlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid etwa 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann, wenn alles zusammengeschmolzen und die HCl-Entwicklung so gut wie beendet ist, das Oxychlorid durch Weglassung des Kühlers verdunstet und den Rückstand einige Male aus Alkohol krystallisiert. So erhält man die Chlorverbindung in Form feiner Nadeln von Elfenbeinfarbe vom Schmp. 170°.

0,1216 g gaben 0,1015 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	20,98	20,65 % .

Für die Reaktionsfähigkeit des in α-Stellung im Pyridinkern befindlichen Chloratomes spricht die oben angeführte Darstellung des Carbostyriläthers. Daß aber dieses Chlor auch durch andere Gruppen ersetzbar ist, zeigt die Umsetzung der Chlorverbindung mit KSH.

β(p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyril, $C_{15}H_{10}NS_2O_2Cl$. In nicht ganz reinem Zustande wurde diese Verbindung erhalten, als obige Chlorverbindung mit der berechneten Menge absolut alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung etwa 1 Tag im Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, der Rohrinhalt durch Abdunsten von Alkohol befreit, der Rückstand mit kaltem Wasser mazeriert und der unlösliche Anteil in wäßriger, gelinde erwärmter Natronlauge gelöst und durch Ansäuern wieder gefällt wurde. Die Löslichkeit des Thiocarbostyrils in wäßriger Lauge zeigt, daß durch den Ersatz des Sauerstoffs im Carbostyril durch Schwefel der saure Charakter eine wesentliche Steigerung erfahren hat. Das Thiocarbostyrilderivat bildet ein gelb gefärbtes amorphes, in Alkohol leicht lösliches Produkt, das schwer zu reinigen war und deshalb in seinen Methyläther übergeführt wurde.

β(p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrilmethyläther, $C_{16}H_{12}NS_2O_2Cl$. Zu diesem Methyläther gelangt man, wenn man das obige Thiocarbostyril in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Methylsulfat schüttelt. Es tritt erst Trübung, dann

Abscheidung eines aus körnerähnlichen Klümpchen bestehenden Niederschlages ein. Aus Alkohol erhält man schließlich den Methyläther in langen feinen gelben, in Alkohol relativ schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 194°.

0,0751 g gaben 0,1510 g CO_2 und 0,0264 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	54,92	54,84 %
H	3,43	3,93 „ .

Wie weit sich die Austauschbarkeit des α-Chloratomes in dem oben angeführten β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-chlorchinolin auf andere Gruppen noch erstreckt, ist Gegenstand einer weiteren, bisher schon in Angriff genommenen Untersuchung.

Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther.

Von

D. Balarew.

(Eingegangen am 24. Juli 1922.)

Nef[1]) hat gefunden, daß beim Überleiten von Alkohol- und Ätherdämpfen über auf 300—500° erhitztes Phosphorpentoxyd unter Abspaltung von Wasser Alkylene entstehen. Ich legte mir die Frage vor: „Welche Rolle spielt das Phosphorpentoxyd bei dieser Reaktion?" Meine Untersuchungen über das Verhalten der Metaphosphorsäure bei höherer Temperatur haben gezeigt, daß diese Säure schon unter 300° dissoziiert[2]); sie besitzt also eine bedeutende Wasserdampfspannung:

$$2HPO_3 \rightleftharpoons H_2O + P_2O_5 . \quad (1)$$

Somit kann das Pentoxyd bei hoher Temperatur nicht mehr als stark wasserentziehendes Mittel wirken. Andererseits sprechen manche Tatsachen dafür, daß das Wasser in den Molekülen der heißen Alkoholdämpfe eine beträchtliche Dampfspannung besitzt; somit ist es überhaupt nicht notwendig, die Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels für die Prozesse anzunehmen, die bei diesen Bedingungen z. B. nach den Gleichungen

$$C_2H_5OH—H_2O = C_2H_4 , \quad (2)$$

$$2C_2H_5.OH—H_2O = C_2H_5.O.C_2H_5 \quad (3)$$

verlaufen.

Zu diesen Tatsachen gehört die folgende: Schon Erlenmeyer[3]) hat beim Erhitzen von Äther mit Wasser und einer Spur von Schwefelsäure im geschlossenen Rohr festgestellt, daß die Reaktion 3 umkehrbar ist, und daß bei Erhöhung der

---

[1]) Ann. Chem. **318**, 219 (1901).
[2]) Z. f. anorg. und allgem. Chem. **102**, 34 (1918).
[3]) Ann. Chem. **162**, 374 (1872).

Temperatur von etwa 160 auf 230° die Richtung der Reaktion nach links geht, indem beträchtliche Mengen von Alkohol in Äther übergehen. Aus der Existenz dieses Gleichgewichts kann man schließen, daß im überhitzten Alkohol das Wasser eine Dampfspannung besitzt, die der des reinen Wassers bei der in der Röhre herrschenden Temperatur naheliegt. Viele Beobachtungen sprechen auch dafür, daß der Entstehung des Äthers eine Dissoziation unter Bildung einer Äthylidengruppe vorausgeht, und daß diese Gruppe unter bestimmten Bedingungen ein zweites Molekül Alkohol zu addieren vermag:

$$CH_3.CH_2.OSO_4H = H_2SO_4 + CH_3.CH= \quad (4)$$

$$CH_3.CH= + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_2H_5. \quad (5)$$

Liegen die Bedingungen anders, so findet diese Addition nicht statt, sondern es bildet sich Äthylen (Gleichung 6). Wir müssen annehmen, daß auch bei diesem Zerfall des Alkohols zu Äthylen

$$CH_3.CH= = CH_2=CH_2 \quad (6)$$

das Wasser im Alkohol eine große Dampfspannung besitzt.

Der gleiche Schluß gilt auch wahrscheinlich für den direkten Zerfall nach Gleichung (2) (entsprechend den Anschauungen von Nef).

Der Annahme dieser starken Dampfspannung in den Molekülen des Alkohols widerspricht anscheinend die Beobachtung, daß bei mäßiger Erhitzung von Alkoholdämpfen die Abspaltung von Wasser nicht mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Abspaltung beginnt entweder erst bei sehr hoher Temperatur, oder sie bedarf eines Katalysators, wie z. B. Phosphorpentoxyd, um schon bei tiefer Temperatur merklich zu werden.

Daß das Phosphorpentoxyd als Katalysator wirkt, geht daraus hervor, daß seine Masse nicht in einem molekularen Verhältnis zu der des zersetzten Alkohols steht.

So haben mir einige Vorversuche gezeigt, daß beim Leiten von Alkoholdämpfen über 4 g auf 250° erhitztes Pentoxyd nicht die äquivalente, sondern eine beliebig große Menge von Äthylen gebildet wird. In dem Rohr hinterbleibt eine wäßrige Lösung von Phosphorsäure und Äthylphosphaten, aus der man beim Erhitzen neben Äthylen, Äther und Wasser abzudestillieren vermag. Schon dieser Umstand spricht dafür, daß unter diesen

Bedingungen weder eine der hydratischen Phosphorsäuren (Meta-, Pyro- und Ortho-), noch das Pentoxyd eine wasserabspaltende Wirkung im engerenSinne besitzen.

Den Verlauf der Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur kann man genau verfolgen und es war zu erwarten, daß zwischen diesem und der bei hoher Temperatur vor sich gehenden Bildung von Äthylen ein Zusammenhang bestand. Diesen festzustellen, ist der Zweck der nachstehend mitgeteilten Untersuchung.

Aus der Literatur ergibt sich, daß Phosphorpentoxyd und seine Hydrate mit Alkohol und Äther folgendermaßen reagieren:

a) Bei gewöhnlicher Temperatur addiert sich das Phosphorpentoxyd an Alkohol[1]) und Äther[2]) nach folgenden Gleichungen:

$$P_2O_5 + 3C_2H_5OH = (C_2H_5)_2HPO_4 + C_2H_5HPO_4, \quad (7)$$

$$P_2O_5 + (C_2H_5)_2O = 2C_2H_5PO_3. \quad (8)$$

b) Bei Temperaturen über 100° zerfallen die nach Gleichung (7) entstehenden sauren Phosphate unter Bildung von Äthylen und einer destillierbaren Flüssigkeit.

c) Äthylmetaphosphat zerfällt über 100° glatt nach der Gleichung[3]):

$$C_2H_5PO_3 = C_2H_4 + HPO_3. \quad (9)$$

d) Die sauren Ester der Phosphorsäuren bilden beim Erwärmen gewöhnlich mit überschüssigem Alkohol Äther.

Ich prüfte zuerst genauer den Gang der Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Äthylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Cavalier (a. a. O.) gab zu einer Mischung von Alkohol und Äther portionsweise P_2O_5 und schloß aus den dabei erhaltenen Produkten, daß eine Addition nun nach Gleichung (7) vor sich ginge. Eine Reihe von Versuchen hat mir jedoch gezeigt, daß der Additionsprozeß viel komplizierter verläuft. Bei diesen Versuchen habe ich folgendes beobachtet:

---

[1]) Cavalier, Ann. chim. phys. [7] 18, 449 (1899).
[2]) Langfeld, Ber. 43, 1658 (1910).
[3]) Balarew, Z. f. anorg. u. allgem. Chem. 99, 791 (1917).

I. Beim allmählichen Eintragen von P_2O_5 in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Äther bildet sich Metaphosphorsäure, die sich dann langsam in der Mischung auflöst.

Versuch: Die unter diesen Bedingungen entstehende teigige Masse wurde auf einem Filter gesammelt, in Wasser gelöst und mit Baryt neutralisiert (Indikator, Phenolphtalein). Nach dem Trocknen ergab die amorphe Fällung 46,02 und 45,98 % Ba; berechnet für $Ba(PO_3)_2$: 46,44 % Ba.

II. Beim Auflösen von Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol entsteht Monoäthylorthophosphat:

$$HPO_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5H_2PO_4. \quad (10)$$

Versuch: Metaphosphorsäure wurde aus Orthosäure durch starkes Erhitzen hergestellt, mit absolutem Alkohol übergossen, nach 24 stündigem Stehen die alkoholische Lösung mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 50,02 % und 49,83 % Ba; berechnet für $BaC_2H_5PO_4$ 51,89 % Ba.

III. Ein intermediäres Produkt der Reaktion ist Diäthylpyrophosphat, das sich wahrscheinlich nach der Gleichung

$$P_2O_5 + 2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2H_2P_2O_7. \quad (11)$$

bildet.

Versuch. Das alkoholisch-ätherische Filtrat von Versuch I wurde mit Baryt neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96 % gefällt. Der getrocknete Niederschlag enthielt 41,68 %, bei einer anderen Darstellung 44,54 % Ba. Engt man das zugehörige Filtrat auf dem Wasserbade ein, so krystallisiert $Ba(C_2H_5)_2P_2O_7$ (gef. Ba 35,98 %, ber. 36,93 %). Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen das gleiche Pyrophosphat, aber in amorphem Zustande aus; gef. Ba 35,92 %.

IV. Läßt man die Lösung, die beim Versetzen von Pentoxyd mit Alkohol sich bildet, längere Zeit stehen oder erwärmt man sie, so vermindert sich die Menge des Diäthylpyrophosphats zugunsten des Monoäthylorthophosphats, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_2H_2P_2O_7 + C_2H_5OH = C_2H_5H_2PO_4 + (C_2H_5)_2HPO_4. \quad (12)$$

Beim Erwärmen des Diäthylpyrophosphats mit Wasser addiert es, wie Langfeld (a. a. O.) gefunden hat, ein Mol. H_2O und geht in Monoäthylorthophosphat über:

$$(C_2H_5)_2H_2P_2O_7 + H_2O = 2C_2H_5H_2PO_4. \quad (13)$$

Die bei Versuch III erhaltenen Fällungen von 41,65% und 44,54% Ba-Gehalt sind wahrscheinlich Gemische von monoäthyl. orthophosphorsaurem und diäthylpyrophosphorsaurem Barium.

Cavalier hat die Diäthylpyrophosphorsäure übersehen, weil er die Lösung der sauren Phosphorsäureester vor dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat erwärmt; aus meinen Versuchen ergibt sich, daß dabei die sauren Ester der Orthophosphorsäure entstehen.

Versuche zur Feststellung, ob sich in der Addition von Alkohol nach Gleichung (12) intermediär ein Ester der Diphosphorsäure, $(C_2H_5)_3H_3P_2O_8$, bildet, haben kein eindeutiges Ergebnis gezeitigt.

V. Bei der Reaktion zwischen P_2O_5 und Alkohol entstehen auch neutrale Ester.

Versuch. Ein Teil der nach Versuch I erhaltenen alkoholisch-ätherischen Lösung wurde mit entwässerter Soda neutralisiert, mit viel Äther vermischt, filtriert und die Lösung im Vakuum verdampft. Dabei hinterblieb ein in Wasser unlösliches neutrales Öl.

VI. Die bei der Reaktion sich bildende Metaphosphorsäure und ihr Ester entsteht zum Teil durch Umsetzung von sauren Orthophosphaten mit noch nicht in Reaktion getretenem Phosphorsäureanhydrid.

Versuch. Zu einem Gemisch von $(C_2H_5)_2HPO_4$ und $C_2H_5H_2PO_4$, das aus Phosphoroxychlorid und Alkohol gewonnen war, wurde P_2O_5 zugegeben. Dabei erhielt man Metaphosphorsäure, ihren Äthylester (löslich in Chloroform, unlöslich in Äther) und Äthylpyrophosphat. Das letztere wurde nachgewiesen, indem der Metaester durch Fällen mit Äther entfernt wurde; beim Verdunsten der chloroform-ätherischen Lösung hinterblieb ein neutrales Öl, das beim Erhitzen am Rückflußkühler auf 215° in HPO_3, Äthylen und Triäthylphosphat[1]) zerfiel. Somit hatte das Pentoxyd den sauren Phosphaten Wasser entzogen nach den Gleichungen:

$$C_2H_5H_2PO_4 - H_2O = C_2H_5PO_3\,, \tag{14}$$

$$2(C_2H_5)_2HPO_4 - H_2O = (C_2H_5)_4P_2O_7\,. \tag{15}$$

[1]) Z. f. anorg. Chem. 88, 145 (1914).

VII. Es sollte festgestellt werden, ob Phosphorpentoxyd mit Alkohol reagiert nach der Gleichung:

$$P_2O_5 + C_2H_5OH = C_2H_5PO_3 + HPO_3. \quad (16)$$

Versuch. Das Pentoxyd wurde in dünner Schicht ausgebreitet und Alkohol derart aufgetropft, daß jeder Tropfen auf frisches Pentoxyd fiel und schließlich dieses im Überschuß blieb. Der resultierende Teig gab an Chloroform fast keinen Metaphosphorsäureester ab.

Die Reaktion nach Gleichung (16) verläuft also nicht in meßbarer Weise.

Die Versuche I—VII beweisen, daß bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorpentoxyd und Alkohol sich in verschiedener Weise verbinden, und daß einige der Produkte noch weiterhin Alkohol mit meßbarer Geschwindigkeit zu addieren vermögen. Die Menge der dabei stets auftretenden Metaphosphorsäure steht in keinem äquivalenten Verhältnis zu den anderen Produkten. Auch einige andere dabei beobachtete Reaktionen müssen noch unaufgeklärt gelassen werden, bis die Ester der Pyrophosphorsäure, der Polymetaphosphorsäuren und Polyphosphorsäuren genau charakterisiert sind.

Aus der zu Beginn dieser Arbeit geäußerten Ansicht über die Wasserdampfspannung in dem Alkoholmolekül muß man folgern, daß diese Dampfspannung auch bei gewöhnlicher Temperatur bereits merklich ist. Ich habe daher geprüft, ob Phosphorpentoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus Alkohol Äthylen oder Äther zu bilden vermag.

VIII. Aus mit Eis gekühltem absoluten Alkohol entsteht durch P_2O_5 weder Äthylen noch Äther in meßbarer Menge, wie verschiedene Versuche beweisen.

Ebensowenig erhält man diese Produkte, wenn man auf einen Überschuß von Pentoxyd Alkohol auftropft.

IX. Ebenso ergebnislos verläuft der Versuch, wenn man den Alkohol vorher mit Benzin verdünnt, so daß die Menge des mit P_2O_5 in Berührung kommenden Alkohols noch kleiner ist.

X. Läßt man Alkoholdämpfe langsam zu Pentoxyd, das in einem Exsiccator enthalten ist, treten, so bildet sich gleichfalls weder Äther noch Äthylen. Das erhaltene Gemisch ist reich an Metaphosphorsäure.

Somit ist unter den von mir gewählten Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Rede von Wasserabspaltung aus Alkohol; nur Addition findet statt.

XI. Leitet man Alkoholdämpfe über P_2O_5, das in einem Rohr auf 120—160° erwärmt wird, so entwickelt sich Äthylen in beliebigen Mengen, zugleich entstehen Meta-, Pyro-, Orthophosphorsäure und eine wäßrige Lösung der letzteren, und im Kühler kondensiert sich eine Mischung von Äthylphosphaten; daß dabei auch Wasser und Äther destillieren, ist bereits bei den Vorversuchen (S. 369) erwähnt.

Nef hat festgestellt, daß bei 300—500° die Dämpfe einiger höheren Alkohole in ähnlicher Weise durch P_2O_5 zersetzt werden.

Die Reaktion zwischen Phosphorpentoxyd und Alkohol ist somit folgende:

Bei Temperaturen unter 100° addiert sich Alkohol an P_2O_5 unter Bildung von sauren Estern der Pyro-, Ortho- und vielleicht auch der Metaphosphorsäure. Bei etwas über 100° zerfällt der Alkohol, es entsteht Äthylen, das von verhältnismäßig reichlichen Mengen von Äthylphosphatdämpfen begleitet ist. Die Bildung von Äthylen hört nicht etwa auf, wenn die Hydratation des Anhydrids bis zur Metaphosphorsäure gediehen ist, sondern geht weiter, bis eine wäßrige Lösung der Ortho-Säure vorliegt. Dann beginnt die Entwicklung von Äther- und Wasserdämpfen. Je höher die Temperatur, um so geringer ist die Wasseraufnahme des P_2O_5. Wir müssen annehmen, daß auch bei höherer Temperatur keine direkte Wasserabspaltung aus dem Alkohol vor sich gehen wird, sondern es wird ihr eine Addition zu sauren Äthylphosphaten vorausgehen. Die Unbeständigkeit dieser Ester erklärt die Bildung von Äthylen (s. 9, S. 370), die bei höherer Temperatur mit verhältnismäßig großer Geschwindigkeit verläuft. Zwar läßt sich diese Schlußfolgerung nicht direkt experimentell beweisen, dafür spricht aber der Umstand, daß das Äthylen, besonders bei nicht zu hoher Temperatur, von erheblichen Mengen von Äthylphosphaten begleitet ist, die sich keinesfalls aus destillierenden Hydraten des Phosphorsäureanhydrids gebildet haben können.

Mit der Steigerung der Temperatur verringert sich naturgemäß die Additionsfähigkeit von Alkohol an P_2O_5, gerade wie das mit den für Wasser der Fall ist; trotzdem zeigen die

Nefschen Versuche, daß P_2O_5 bei 300—500° die Aufspaltung des Alkohols bewirkt.

Bei einer unvollkommenen Wärmezersetzung der intermediär aus P_2O_5 und Alkohol entstehenden Stoffe ist die Erklärung der katalytischen Rolle des Pentoxyds einfach. Wie soll man sie aber erklären für den Temperaturbereich, in dem die Dissoziation vollständig ist, so daß sich also auch keine Verbindungen der beiden Komponenten bilden können?

Ich meine, daß man auch in diesem Falle die katalytische Wirkung in Zusammenhang mit der Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe setzen muß. Es bleiben doch auch im Gaszustand die Anziehungskräfte, die wir bei flüssigem Aggregatzustande beobachten, erhalten und so werden sich auch an der Oberfläche des heißen P_2O_5 die Moleküle des Alkohols anders verhalten als z. B. die von Kohlenwasserstoffen. Es bilden sich eben an der Oberfläche komplexe Systeme, die zwar keine bestimmten Verbindungen darstellen, aber eine Dampfspannung seiner Bestandteile und eine Zersetzlichkeit besitzen, die von der des reinen Alkohols verschieden sind. Das Resultat dieser Verschiedenheit ist die Zersetzung des Alkohols.

Der Einfluß der hohen Temperatur auf die P_2O_5-Katalyse des Alkohols äußert sich dann so, daß die Menge der destillierenden Phosphorsäureester immer geringer wird; während die Affinität des P_2O_5 zum Wasser die Zersetzung erleichtert, zerfällt Metaphosphorsäure bei den genannten Temperaturen doch nur zum Teil, die hauptsächliche Wirkung des P_2O_5 beruht auch auf ihrer Verbindbarkeit mit Alkohol.

Wie verläuft nun in Wirklichkeit die Umsetzung von P_2O_5 und C_2H_5OH bei höherer Temperatur? Manche Beobachtungen sprechen dafür, daß bei gewöhnlicher Temperatur aus P_4O_{10} und Alkohol noch mehr Produkte entstehen als bisher exakt nachgewiesen werden konnten. Die Bildungen und Existenzbedingungen solcher intermediärer Verbindungen werden aber mit steigender Temperatur sich individuell ändern und es können dann solche auftreten, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind. Man kann daher nicht sicher behaupten, daß die bei niederer Temperatur beobachteten sauren Äthylphosphate auch Zwischenprodukte der Reaktion bei hoher Temperatur sind.

Man muß dabei noch folgendes im Auge behalten. Der Bildung einer chemischen Verbindung gehen verschiedene physikalische Prozesse voraus, die auf der verschiedenartigen Anziehung der Moleküle und Atome der reagierenden Substanzen beruhen; jedes intermediäre System besitzt abweichende Spannungen seiner Bestandteile und eine spezifische Zersetzlichkeit. Es ist daher möglich, daß, auch wenn die Bedingungen für ein bestimmtes System gegeben sind, seiner Entstehung die mehr oder minder vollkommene Zersetzung anderer Systeme vorausgeht.

Nef hat beobachtet, daß heißes Pentoxyd auch Äthern Wasser zu entziehen vermag. Es ist anzunehmen, daß dieser Reaktion gleichfalls Additionen vorausgehen. Eigene Versuche haben mir gezeigt, daß Phosphorpentoxyd und Äthyläther sich bei gewöhnlicher Temperatur addieren, und daß diese Reaktion durch Erwärmen beschleunigt wird (Gl. 8); über 100° zerfällt der gebildete Metaester nach Gleichung (9).

Die Metaphosphorsäure und ihre Hydrate haben auch Affinität zu Wasser und Metalloxyden wie das Anhydrid. Da ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Verbindungsfähigkeit auch gegenüber Alkoholen und Äthern zutage tritt. Dadurch erklärt sich die katalytische Wirkung der Metasäure und ihrer Hydrate bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther. Die Bildung eines Esters aus Metaphosphorsäure und Äthylalkohol habe ich experimentell bewiesen.

Über 400° kann sich die Metasäure nicht hydratisieren; ihre Reaktion ist dann rein katalytisch: man erhält beim Überleiten von Alkoholdämpfen Äthylen und Wasser.

Zusammenfassung.

Ich habe festgestellt:

1. Heiße Alkoholdämpfe haben beträchtliche Wasserdampfspannung, sie werden durch P_2O_5 katalytisch zersetzt.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur addieren sich P_2O_5 und Alkohol. Die Reaktion ist recht kompliziert, indem dabei mindestens HPO_3, $(C_2H_5)_2H_2P_2O_7$, $C_2H_5H_2PO_4$, $(C_2H_5)_2HPO_4$, einige neutrale Ester und vielleicht noch andere Äthylphosphate entstehen.

3. Metaphosphorsäure addiert Alkohol zu $C_2H_5H_2PO_4$.

4. P_2O_5 wirkt wasserabspaltend auf $C_2H_5H_2PO_4$ und $(C_2H_5)_2HPO_4$, so daß dabei $C_2H_5PO_3$ und $(C_2H_5)_4P_2O_7$ entstehen.

5. Die katalytische Wirkung des P_2O_5 bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther steht im Zusammenhang mit seiner Verbindungsfähigkeit mit den Alkylhydraten und Alkyloxyden.

Somit liegt hier ein Beispiel von Reaktionen vor, die je nach Umständen entweder nach stöchiometrischen Verhältnissen oder rein katalytisch verlaufen. Der Übergang von der einen zur anderen vermag uns einen Einblick in das Wesen der Katalyse zu gewähren.

Sofia, Chemisches Institut der Universität.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1921/22.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 103 und 104.

Autorenregister.

Balarew, D., Die Rolle des Phosphorpentoxyds bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol u. Äther **104**, 368.

Baru, R., s. B. M. Margosches.

Bollmann, M., s. O. Fischer.

Bolte, F., s. Tröger, J.

Brand, K., u. H. Collischonn, Über Pyrogallol-dimethyläther-1,3 **103**, 329.

Bredt, J., Über Camphen-epi-seccarbonsäure, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure u. ihre Umwandlung in sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure und δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure) **104**, 1.

Bucherer, H. Th., u. Rudolf Wahl, Über die 2, 5, 1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure) und ihre Derivate **103**, 129; über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 9. Mitt. **103**, 253.

Bucherer, H. Th., u. W. Zimmermann, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 10. Mitt. **103**, 277.

Bygdén, A., Nochmals über die Darstellung von Brommethyl **104**, 285.

Collischonn, H., s. K. Brand.

Dilthey, W., Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen. IV **104**, 28.

Dubsky, J. V., Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbb. höherer Ordnung. III. Mitt. (Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann) **103**, 109.

Dunkel, R., s. J. Tröger.

Dützmann, A., s. F. Straus.

Eckert, A., u. R. Endler, Chlorierung des Hydrochinons **104**, 81.

Eckert, A., Fritz Seidel u. G. Endler, Über Phenylcarbazol **104**, 85.

Eckert, A., u. G. Endler, Über hochkondensierte Derivate des Xanthons **104**, 91.
Eirich, L., s. H. Finger.
Elbs, K., u. Fr. Schliephake, Über Azopikrinsäure (2, 2′, 4, 4′-6, 6′-Hexanitro-5, 5′-dioxyazobenzol) **104**, 282.
Endler, G., s. A. Eckert.
Endler, R., s. A. Eckert.

Finger, H., u. L. Eirich, Neue Synthese von hydroxylierten Benzoylameisensäuren **103**, 249.
Fischer, O., Zur Konstitutionsfrage der aus o-Aminoazokörpern mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukts (I) **104**, 102.
Fischer, O., u. M. Bollmann, Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des Fluoresceins **104**, 123.
Fischer, O., u. H. Kracker, Synthese von N-Anilidonaphtimidazolen und Anilinbasen **104**, 118.
Fischer, O., u. W. Meier, Einwirkung von gewissen Aldehyden auf p-Toluolazo-β-naphtylamin u. o-Aminoazotoluol **104**, 106.
Fischer, O., und H. Schwappacher, Benzolazo-β-naphtylamin und Aldehyde **104**, 112; Orthotoluolazo-β-naphtylamin u. Aldehyde 113.
Franzen, H., u. G. Stäuble, Über die Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten **103**, 352.

Heiduschka, A., u. P. Roser, Über die Zusammensetzung des Buchenkernöles (Oleum fagi silvaticae) **104**, 137.
Heuser, E., Beiträge zur Kenntnis der Pentosane **103**, 69; E. Heuser u. M. Braden, Die Darstellung des Xylans **103**, 69; E. Heuser u. E. Kürschner, Die Hydrolyse des Xylans **103**, 75; **104**, 80; E. Heuser u. M. Braden, Reinheitsgrad des Xylans aus Strohzellstoff **104**, 259; E. Heuser u. L. Brunner, Hydrolyse des Xylans mit verdünnten Säuren 264.
Hoffmann, K., s. B. Rassow.
Hückel, W., Die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion **103**, 241.

Kiel, Fr., s. H. Meerwein.
Klösgen, G., s. H. Meerwein.
Köppen-Kastrop, P., s. J. Tröger.
Kötz, A., Gleichzeitige Reduktion u. Oxydation. Kötz, A., u. H. Rathert, Überführungen von Halogenaldehyden über Ketone in Aldehyde u. Säuren **103**, 227.
Kracker, H., s. O. Fischer.

Margosches, B. M., u. R. Baru, Über Kohlenwasserstoff- u. Kohlenstoffchloride. II. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- u. Perchloräthylens **103**, 216.
Mauthner, F., Die Synthese aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganischen Verbindungen **103**, 391; über neue Synthesen der Isoferulasäure **104**, 132.
Meerwein, H., Fr. Kiel, G. Klösgen u. E. Schoch, Über bicyclische und polycyclische Verbb. mit Brückenbindung **104**, 161.
Meerwein, H., u. J. Schäfer, Über die wechselseitige Umwandlung von Verbb. mit sechs- und siebengliedrigem Kohlenstoffring **104**, 289.
Meier, W., s. O. Fischer.
Menzel, W., s. J. Tröger.
Mohr, E., Zwei spannungsfreie Cycloheptanmodelle **103**, 316.
Müller, E., Berlinerblau u. Turnbullsblau. V. **104**, 241.

Rassow, B., u. K. Hoffmann, Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle **104**, 207.
Rathert, H., s. A. Kötz.

Schäfer, J., s. H. Meerwein.
Schliephake, Fr., s. K. Elbs.
Schoch, E., s. H. Meerwein.
Schwappacher, H., s. O. Fischer.
Schwenk, Erw., Über eine Kondensationsreaktion der Ameisen-

säure **103**, 103; Darstellung von Oxyanthrachinonen aus Nitroanthrachinonen **103**, 106.
Seidel, F., s. A. Eckert.
Stäuble, G., s. H. Franzen.
Straus, F., u. A. Dützmann, Zur Kenntnis ionogen gebundener Halogenatome; Mitt. über Dibenzalaceton und Triphenylmethan **103**, 1.

Trautz, M., u. K. Winkler, Die Reindarstellung des Trimethylens **104**, 37; die Reindarstellung des Propylens 44; die Geschwindigkeit von Ringsprengungen in Gasen. Trimethylenisomerisation 53.
Tröger, J., u. Fr. Bolte, Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbb. **103**, 163.
Tröger, J., u. R. Dunkel, Synthese von Arylsulfonderivaten von Naphto-α-pyronen, Oxynaphto-α-pyronen u. Trioxybenzo-α-pyronen **104**, 311.
Tröger, J., und P. Köppen-Kastrop, Synthesen von α- und β-substituierten Chinolinen **104**, 335.
Tröger, J., u. W. Menzel, Aufbau von β-arylsulfonierten Chinolinen mit einer Seitenkette in α-Stellung **103**, 188.

Wahl, R., s. H. Th. Bucherer.
Winkler, K., s. M. Trautz.

Zimmermann, W., s. H. Th. Bucherer.

Sachregister.

m-Acetotoluol (F. Mauthner) **103**, 394.

6-Aceto-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 320.

6-Acetoxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 320.

7-Acetoxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 319.

o-Acetoxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

o-Acetoxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

o-Acetoxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

7-Acetoxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 318.

4-Acetylamino-2-acetyl-pyrogalloldimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 348.

2-Acetylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 158.

p-Acetylanisol (F. Mauthner) **103**, 396.

Acetylborneol-para-carbonsäure s. Acetyl-δ-hydroxycamphan-epicarbonsäure; Abspaltung von Essigsäure aus der ~ und der Acetyl-iso-borneol-orthocarbonsäure (J. Bredt) **104**, 22.

Acetylgallacetophen-2, 4-dimethyläther siehe 3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophenon-dimethyläther-2, 4.

Acetyl-δ-hydroxycamphan-epi-carbonsäure (Acetylborneol-para-carbonsäure) (J. Bredt) **104**, 19.

(d + 1)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure siehe (d+1)-sec-β-Endoacetoxycamphan-epi-carbonsäure.

Acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 344.

3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenondimethyläther-2,4 (Acetylgallacetophenon-2, 4-dimethyläther) (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 338.

Acridonderivat aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 88.

Äthenyl-1, 2-naphtylendiamin (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

Äthyl-o-toluylketon (F. Mauthner) **103**, 393.

Äthyl-p-tolylketon (F. Mauthner) **103**, 394.

Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbb. höherer Ordnung. III. Mitt. (J. V. Dubsky) (Experimentell ausgeführt von P. Aptekmann) **103**, 109.

Ameisensäure, über eine Kondensationsreaktion der ~ (Erw. Schwenk) **103**, 103; ~ und Phloroglucin (Erw. Schwenk) **103**, 105.

o-Amidobenzaldehyd, α-Amido-β-benzolsulfonchinolin aus ~ und Benzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 342; β-Benzolsulfoncarbostyril aus ~ 346; α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin aus ~ u. p-Toluolsulfonacetonitril 353; β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus ~ und (p)-Toluolsulfonessigsäureester 357; β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus ~ und p-Toluolsulfonacetamid 357; β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus ~ und p-Toluolsulfonessigsäure 358; α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus ~ und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril 362; β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril aus ~ und p-Chlorbenzolsulfonessigester 365.

α-Amido-β-benzolsulfonchinolin, Reduktion des α-Benzolsulfon-β(o)-

nitrozimtsäurenitrils zu ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 341; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 342.

α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd u. p-Chlorbenzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 362; ~ durch Reduktion des α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 362; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und p-Chlorbenzolsulfonacetonitril 362.

α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin, Reduktion des α(p)-Toluolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 352; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetonitril 353.

p-Aminoacetanilid-diazo-Brönnersäure. Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 310.

4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 346.

o-Aminoazokörper, Zur Konstitutionsfrage der aus ~ mit Aldehyden entstehenden Einwirkungsprodukte (I) (O. Fischer) **104**, 102.

o-Aminoazotoluol, Einwirk. von gewissen Aldehyden auf p-Toluolazo-β-naphtylamin und ~ (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 106.

o-Aminoazo-p-toluol, Einwirk. von ~ auf Aldehyde (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 110.

2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6 (H. Meerwein) **104**, 206.

1-Aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 387.

2,5-Aminonaphtol, das ~ und seine Acylderivate (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 143.

2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure, Carbazolbildung aus der ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 266; Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die ~, 273.

2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (A-Säure), über die ~ und ihre Derivate (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 129; Toluolsulfonsäureester der ~ 160; Harnstoff der A-Säure 160; über das Verhalten der ~ bei den Sulfitreaktionen 253.

Aminonaphtolsulfonsäuren, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 281.

Amino-naphtolsulfonsäuren u. Azofarbstoffe, über das Verhalten des Phenyl-hydrazin-Bisulfitgemisches, insbes. gegenüber ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 277.

Amylenhydrat, Versuche zur Darst. des Xanthogenats des ~ (J. V. Dubsky) **103**, 122.

N-Anilidonaphtimidazole, Synthese von ~ aus N-Chlornaphtimidazolen und Anilinbasen (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 118.

N-Anilido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 112.

(Anilindiazo-Schäffersalz), Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Croceinorange (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 288.

Aromatische Amino- und Hydroxylverbb. — Über die Einwirk. schwefligsaurer Salze auf ~. 9. Mitt. (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 253 (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 277.

Arylsulfoncumarine, Einwirk. von wäßrigem Ätzalkali verschiedener Konzentration, sowie von Natriumäthylat auf die ~ (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 168.

Arylsulfonderivate, Synthese von ~ von Naphto-α-pyronen, Oxynaphto-α-pyronen und Trioxybenzo-α-pyronen (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 311.

β-Arylsulfonierte Chinoline, Aufbau von ~ mit einer Seitenkette in α-Stellung (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 188.

A-Säure siehe 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl), Umkochung der ~ mit Bisulfit **103, 254**; Arylierung der ~ 260; Kondensation mit Phenylhydrazin und Bisulfit 261; Carbazolbildung aus der ~ 263, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf die ~ 272.

Atomkonstanten, die Bedeutung der ~ der Verbrennungswärme und der Molekularrefraktion (W. Häckel) **103**, 241.

Azofarbstoffe, Über das Verhalten des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches, insbes. gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 277; ~ aus diazoliertem o-Toluidin u. β-Naphtylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 113; Acetylverbindung 113.

Azopikrinsäure, Über ~, (2,2′,4,4′,6,6′-Hexanitro-5,5′-dioxyazobenzol) (K. Elbs u. Fr. Schliephake) **104**, 282.

Benzalacetophenon, Abkömmlinge des ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 50.

Benzolazo-β-naphtylamin und Aldehyde (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 112.

3-Benzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-Benzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 175.

Benzolsulfonacetamid, β-Benzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 347.

Benzolsulfonacetonitril, α-Amido-β-benzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 342.

β-Benzolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 345.

aldehyd und Benzolsulfonessigester 346; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und Benzolsulfonacetamid 347; Natriumsalz des ~ 348.

β-Benzolsulfoncarbostyriläthyläther (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 348.

β-Benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 204; Benzalverb. 206; Äthylidenverb. des ~ 207; dessen Chlorhydrat 207; Jodmethylat des ~ 208; Chlormethylat 208.

β-Benzolsulfonchinonaphtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 208.

3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 166.

3-Benzol-sulfondaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 324.

3-Benzolsulfondiacetyläsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 327.

3-Benzolsulfondiacetyldaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 323.

3-Benzolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 330.

3-Benzolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin oder 3-Benzolsulfondiacetyläsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 327.

3-Benzolsulfon-7,8-diacetyldioxycumarin, oder 3-Benzolsulfondiacetyldaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 323.

3-Benzolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 333.

3-Benzolsulfon-5,7-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 330.

3-Benzolsulfon-6,7-dioxycumarin oder 3-Benzolsulfonäsculetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 328.

3-Benzolsulfon-7,8-dioxycumarin oder 3-Benzolsulfondaphnetin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 324.

3-Benzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 313.

Benzolsulfonessigester, β-Benzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd u. ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 346.

α-Benzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 340; Reduktion des ~ zu α-Amido-β-benzolsulfonchinolin 341.

3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 177.

β-Benzolsulfon-α-phenylchinolin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 215.

β-Benzolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 351.

β-Benzolsulfonthiocarbostyrilmethyläther (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 351.

3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 177; Acetylverb. 175.

Benzophenon, Abkömmlinge des ~ und Fluorenons (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 42.

Benzo-α-pyronderivate, Synthese von ~ und Aufspaltung des Pyronkerns in diesen Verbb. (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 163.

Benzoylameisensäuren, Neue Synthese von hydroxylierten ~ (H. Finger u. L. Eirich) **103**, 249.

4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1, 3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 349.

o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 173.

o-Benzoyloxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

o-Benzoyloxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

Benzyliden-2, 3, 4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2, 3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 340; Dibromid des ~ 341.

Benzyliden-2, 3, 4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 342.

Berlinerblau und Turubullsblau V. (E. Müller) **104**, 241.

Bestimmung der Nitrogruppe im 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 345.

Bicyclische u. polycyclische Verbb., Über ~ mit Brückenbindung (H. Meerwein, Fr. Kiel, G. Klösgen u. E. Schoch) **104**, 161.

Bicyclo-[1,3,3]-nonan und seine Abkömmlinge (H. Meerwein) **104**, 161, 183, 184.

trans-Bicyclo-[1, 3, 3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 184; Diacetylverb. 186, Dibenzoylverb. 186.

Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 163.

Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6 (H. Meerwein) **104**, 163.

Bicyclo-nonandion-1,5-dicarbonsäureester (H. Meerwein) **104**, 179.

Bicyclo-nonandion-3,7-dicarbonsäureester (H. Meerwein) **104**, 179.

Bicyclononandion-disemicarbazon (H. Meerwein) **104**, 183.

Bicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäureester-1, 3, 5, 7 (H. Meerwein) **104**, 162, 171, 181.

Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (H. Meerwein) **104**, 163, 189; Acetylverb. 189.

Bicyclo-[1,3,3]-nonanon-2 (H. Meerwein) **104**, 163, 190; Semicarbazon 190; Benzylidenverb. 191, Cinnamylidenverb. 191.

Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (H. Meerwein) **104**, 163, 187; Acetylverb. 188.

Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 (H. Meerwein) **104**, 203; Cinnamylidenverb. 204.

Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure-1,3,3,5,7 (H. Meerwein) **104**, 178, 202.

para-Borneol-carbonsäure s. δ-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure.

(d+1)-Bornylen-epi-carbonsäure (Δ).

(d+1)-Bornylen-carbonsäure (J. Bredt) **104**, 20.

5-Brom-1-aminonaphtalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 389.

3-Brombicyclo-[1, 3, 3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) **104**, 197.

1-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 368.

6-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 369.

Brommethyl, Nochmals über die Darst. von ~ (A. Bygdén) **104**, 285.

1-Brom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 367.
6-Brom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 369; Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ 370; Umwandlung von ~ in 2,6-Dichlornaphtalin 370.
2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 33.
Buchenkernöl (Oleum fagi silvaticae), Über die Zusammensetzung des ~ (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 137.

Camphen-epi-sec-carbonsäure siehe Camphencarbonsäure, feste; über ~, ihre Entstehung aus Bornylen-epi-carbonsäure u. ihre Umwandlung in sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure (ortho- und para-Borneolcarbonsäure (J. Bredt) **104**, 1.
Camphencarbonsäure, feste ~, Camphen-epi-sec-carbonsäure (J. Bredt) **104**, 12; Anhydrid der ~ 14; Äthylester der ~ 15; Verhalten der ~ bei der Balbianoschen Reaktion 16; Oxydation der ~ zur Carboxylcamphencamphersäure 17; Verhalten der ~ bei der Bertram-Walbaumschen Reaktion 18.
Camphocarbonsäure, Darst. der ~ (J. Bredt) **104**, 9; Reduktion der ~ zu Borneol-o-carbonsäure (sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure) 11.
para-Camphocarbonsäure s. δ-Oxocamphan-epi-carbonsäure.
Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 86; Acidonderivat aus ~ 88.
Carbazolbenzoesäuremethylester (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 87.
Carboxylcamphancamphersäure, Oxydation der festen Camphencarbonsäure zur ~ (J. Bredt) **104**, 17.
Chinoline, Aufbau von β-arylsulfonierten ~ mit einer Ketonkette in α-Stellung (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 188; Synthesen von α- und β-substituierten ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 335.
3-Chlor-1-acetoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 386.
α-Chlor-acetyl-β, β-Chlormilchsäure, salzsaurer Iminoäther der ~ (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 238.
1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 380; Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ 382.
p-Chlorbenzolsulfonacetonitril, α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd u. ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 362.
3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184.
β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril (J. Tröger und P. Köppen-Kastrop) **104**, 364.
β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyriläthyläther (J. Tröger und P. Köppen-Kastrop) **104**, 365.
β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 209; Jodmethylat des ~ 213, Chlormethylat des ~ 213.
α-Chlor-β-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 349.
β-p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 213.
β(p)-Chlorbenzolsulfon-α-chlorchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 366.
3-p-Chlorbenzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 168.
3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 331.
3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 329.
3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 326.
3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 334.
3-p-Chlorbenzolsulfon-5,7-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 332.

3-p-Chlorbenzolsulfon-6,7-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 329.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7,8-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 326.

p-Chlorbenzolsulfonessigester, β(p)-Chlorbenzolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 365.

3-p-Chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 314.

α(p)-Chlorbenzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 362; α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin durch Reduktion des ~ 362.

3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184.

p-Chlorbenzolsulfon-α-phenylchinolin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 215.

Chlorbenzolsulfonthiocarbostyril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 366.

β(p)-Chlorbenzolsulfonthiocarbostyrilmethyläther (J. Tröger u. P. Kastrop) **104**, 366.

3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184; Acetylverb. 184.

3-Chlor-1-benzoyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 386.

β-Chlor-cinnamyliden-acetophenonalkohol (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 55; Methyläther des ~ (dieselben) **103**, 56.

1-Chlor-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 379.

3-Chlor-1-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 387.

1-Chlornaphtalin, Einw. v. Natriumamalgam auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 389.

2-Chlornaphtalin, Einw. v. Natriumamalgam auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 389.

1-Chlor-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 379.

2-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 383.

3-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 385.

Cinnamylidenacetophenon, Abkömmlinge des Dibenzalacetons und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 54.

Croceinorange (Anilindiazo-Schäffersalz), Einw. von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 288.

Cycloheptan-hexacarbonsäure (H. Meerwein) **104**, 200.

Cycloheptanhexacarbonsäureester (H. Meerwein) **104**, 175, 199.

Cyloheptanmodelle, zwei spannungsfreie (E. Mohr) **103**, 316.

Cycloheptan-tetracarbonsäure-1, 3, 5, 6 (H. Meerwein) **104**, 200; Dianhydrid 201.

Cycloheptan-1, 3, 5, 6-tetracarbonsäure (H. Meerwein) **104**, 176.

Diacetyl-bicyclo-[1, 3, 3]-nonandien-2, 6-diol-2, 6 (H. Meerwein) **104**, 182.

trans-2, 6-Diaminobicyclo-[1, 3, 3]-nonan (H. Meerwein) **104**, 204.

Dianisalaceton (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 59.

Dibenzalaceton, Mitt. über ~ und Triphenylmethan (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 1.

Dibenzalaceton und Cinnamylidenacetophenon, Abkömmlinge d. ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 54.

α,β-Dibenzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 350.

2, 5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 159.

3, 6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 374.

3, 6-Dibrom-2-benzoylnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 374.

3, 7-Dibrom-bicyclo-nonandion-tetracarbonsäureester (H. Meerwein) **104**, 173.

3,7-Dibrombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) **104**, 198.
1,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 369.
3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 375.
1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 368; Einw. von alkoholischer Kalilauge auf ~ 390.
2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin, Einw. von alkoholischer Alkalilauge auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 390.
3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 372, 373; Einw. von Salpetersäure auf ~ 375; Einw. von Natriumamalgam auf ~ in saurer Lösung 376.
2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 33.
Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 236.
Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin (Dichlormethyl-chlorcyan-acetylcarbinol (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 236.
β-Dichlor-α-acetyloxyacrylsäureamid (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 231.
2,4-Dichlor-1-aminonaphtalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 388.
5,8-Dichlor-2-aminonaphtalin, Versuch zur Darst. von ~ durch Chlorieren von 2-Aminonaphtalin in konz. Schwefelsäure (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 390.
p,p$_1$-Dichlor-β-chlor-cinnamylidenacetophenon-alkohol (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 57; Methyläther des ~ 58.
p,p$_1$-Dichlor-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlorpropylen-2,3 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 51.
p,p$_1$-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3-dichlor-propylen (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 50.
p,p$_1$-Dichlor-1,5-diphenyl-1-chlorpentadien-2,4 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 58.
p,p$_1$-Dichlor-1,5-diphenyl-1,3-dichlor-pentadien-2,4 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 56.
4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 97.
2,4-Dichlor-1-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 385.
Dichlormethyl-chlor-cyan-acetylcarbinol (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 236.
Dichlormethylcyanacetylcarbinol (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 236.
2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf ~ (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 384; Einw. von Natriumamalgam auf ~ 384.
1,4-Dichlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 95.
Dicinnamylidenaceton, Abkömmlinge des ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 62.
Diketocyclobutan (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 239.
2,7-Diketononan (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 303, 304.
3,5-Dimethoxyäthylketon (F. Mauthner) **103**, 396.
p,p$_1$-Dimethoxy-benzalacetophenon (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 51.
p,p$_1$-Dimethoxybenzophenon (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 45; Chlorid des ~ 46.
p,p$_1$-Dimethoxy-β-chlor-cinnamylidenacetophenonalkohol, Methyläther des ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 61.
p,p$_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1-brom-3-chlor-propylen-2,3 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 53.
p,p$_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dibrompropylen (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 53.
p,p$_1$-Dimethoxy-1,5-diphenyl-1,3-dichlorpentadien-2,4 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 60.
p,p$_1$-Dimethoxy-1,3-diphenyl-1,3-dichlorpropylen (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 52.

d, p_1 - Dimethoxy - diphenyl - monochlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 47.
3, 5 - Dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) **103**, 396.
2, 2-Dimethylcycloheptanol-1, Über den Verlauf der Wasserstoffabspaltung aus dem ~ (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 298, 300, 301.
2, 2 - Dimethylcycloheptanon - 1 (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 298; Oxim 300.
4, 6 - Dinitro - 2 - acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1, 3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 349.
4, 6 - Dinitro - pyrogallol - dimethyläther-1, 3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 350.
4, 6 - Dinitro - pyrogallol - trimethyläther-1, 2, 3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 350.
1, 5-Dioxyanthrachinon aus 1, 5-Dinitroanthrachinon (E. Schwenk) **103**, 108.
1, 8-Dioxyanthrachinon aus 1, 8-Dinitroanthrachinon (E. Schwenk) **103**, 108.
5, 5′-Dioxy-2, 2′-dinaphtylharnstoff-1, 1′-disulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 160.
2, 6-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 322.
2, 7-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 322.
2, 5 - Dioxynaphtalin - 1 - sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 269.
2, 4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 185, 186.
Dioxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 179.
2, 4 - Dioxystyryl - p - tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 182.
4, 4′-Diphenylbenzophenon, Chlorid des ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 43.
Diphenylchlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 42.
1, 9-Diphenyl-5-chlor-nonatetrenol-1 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 64; Methyläther des ~ 65.
1, 9-Diphenyl-1, 5-dichlor-nonatetren (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 63.
1, 5-Diphenyl-1, 3-dichlor-pentadien-2, 4 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 54.
1, 5-Diphenyl-1, 5-dichlor-pentadien-2, 4 (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 62.
1, 3 - Diphenyl - 1, 3 - dichlor-propylen (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 50.

(d + 1)-sec-β-Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure [(d + 1)-Acetyl-isoborneol-ortho-carbonsäure (J. Bredt) **104**, 20.
(d + 1)-sec-β-Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure [(d + 1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure] (J. Bredt) **104**, 20.

Farbstoff aus p-Aminoacetanilid + Brönnersäure, Einw. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf den ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 292.
Fluorenon, Abkömmlinge d. Benzophenons und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 42; Chlorid des ~ 48.
Fluorescein, Beiträge zur Bildung und Eigenschaften des ~ (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 123.
Fural-p-toluolazo-β-naphtylamin (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 108.

Gefärbte Lösungen, der Zustand der ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 16.

Halochromieerscheinungen, die Beziehungen zu den ~ der ungesättigten Ketone (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 26.
Halogenaldehyde, Überführungen von ~ über Ketene in Aldehyde u. Säuren (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 227.
Hexabrom-α-linolensäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 147.
Hydrochinon, Chlorierung des ~ (A. Eckert u. R. Endler) **104**, 81.
δ-Hydrocamphan-epi-carbonsäure (para-Borneolcarbonsäure) (J. Bredt) **104**, 19.

sec-β-Hydroxycamphan-epi-carbonsäure, Reduktion der Camphocarbonsäure zu Borneol-o-carbonsäure (~) (J. Bredt) **104**, 11.
Hydroxylierte Benzoylameisensäuren, Neue Synthese von ~ (H. Finger u. L. Eirich) **103**, 249.

Imidchlorid des Äthenylnaphtylendiamins, Einw. des ~ auf p-Toluidin (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120; ~ des μ-Methyl-1,2-naphtimidazols (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin) 120.
Ionogen gebundene Halogenatome, zur Kenntnis (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 1; sekundäre und tertiäre ~ 33.
(d+1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure siehe (d+1)-sec-β-Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure.
δ-Isobutyryl-n-valeriansäure (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 305.
Isoferulasäure, Über neue Synthesen der ~ (F. Mauthner) **104**, 132, 135.

Kalium, benzylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 117.
Kalium, cyclohexanolxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 119.
Kobalt, Anlagerung von Pyridin an d. amylxanthogensaure ~ (J. V. Dubsky) **103**, 114; an d. borneolxanthogensauren ~ 121.
Kobalt, benzylxanthogensaurer ~ (J. V. Dubsky) **103**, 117; Anlagerung von Pyridin an den benzylxanthogensauren ~ 118.
Kobalt, cetylxanthogensaurer ~ (J. V. Dubsky) **103**, 116.
Kohlenstoffring, Über die wechselseitige Umwandlung von Verbb. mit sechs- u. siebengliedrigem ~ (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 289.
Kohlenwasserstoff- u. Kohlenstoffchloride II, Über ~. Zur Kenntnis des Sättigungscharakters des Di-, Tri- und Perchloräthylens (B. M. Margosches u. R. Baru) **103**, 216.
Kondensation der 2,8,6- und der 2,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 281; der 1,5,7-Aminonaphtolsulfonsäure 282; d. 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) 283; d. 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure) 284; der 2,8-Naphtolsulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit 294; der 1,7-Naphtylaminsulfonsäure mit Phenylhydrazin u. Bisulfit 295; d. 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit Phenylhydrazin und Bisulfit 297; der 2-Amino-8-naphtol-6-sulfonsäure mit p-Tolylhydrazin und Bisulfit 298; der 2-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (J-Säure) 299; Umkochung u. ~ d. 1-Amino-5-naphtol-7-sulfonsäure (M-Säure) 301; der 1,8-Aminonaphtol-4-sulfonsäure (S-Säure) 303; Umkochen und ~ der 1,8-Aminonaphtol-4,6-disulfonsäure (K-Säure) 304.

Leitfähigkeit, Einfluß von Änderungen im Bau des Moleküls auf die ~ der Chloride (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 6; Zusammenhänge zwischen ~ und d. übrigen Reaktionen d. ionogen gebundenen Halogens 31.
α-Linolsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 149.

Mesobenzdixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 99.
Mesonaphtodixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 101.
4-Methoxy-3-amidozimtsäure (F. Mauthner) **104**, 133.
1-Methoxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 96.
2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 34.
1,1-Methylacetylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 305.
1-Methyl-2-acetyl-Δ'-cyclohexen (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 304.
μ-Methyl-N-chlornaphtimidazol, Einw. des ~ auf Anilin (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 121.
1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 394.

1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 395.
1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 395.
μ-Methyl-1,2-naphtimidazol, Imidchlorid d. ~ (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin) (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.
1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan, Über den Verlauf der Wasserabspaltung aus dem ~ (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 305, 307, 309.
Molekularrefraktion, die Bedeutung der Atomkonstanten der Verbrennungswärme und der ~ (W. Hückel) **103**, 241.
Monoresorcinphtalein (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 125; Monacetylverb. 126.

β-(β)-Naphtalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 214.
1,2-Naphtimidazol-n-chlorid (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 119.
Naphtolblauschwarz, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 292, 311.
2,8-Naphtolsulfonsäure, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 278.
2,1,5-Naphtylamindisulfonsäure, Darst. der ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 130, 144; Haupt- und Nebenreaktionen bei der Verschmelzung der ~ 130, 145; Verhalten der ~ gegen wäßrige Säuren 134, 151; Versuch einer Umlagerung der ~ mit Monohydrat 135; Acylderivate der ~ 140.
1,7-Naphtylaminsulfonsäure, Einwirk. von Phenylhydrazin und Bisulfit auf ~ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 280.
2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure (1,6,5), Amidierung der A-Säure zur ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 271.
Natrium, benzylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 116.
Natrium, borneolxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 120.
Natrium, glykolxanthogensaures ~, Versuche zur Darst. des ~ (J. V. Dubsky) **103**, 126.
Natrium, phenolxanthogensaures ~, Versuche zur Darst. (J. V. Dubsky) **103**, 123.
Nickel, amylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 113; Anlagerung von Pyridin an das amylxanthogensaure ~ 114.
Nickel, benzylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 118; Anlagerung von Pyridin an das benzylxanthogensaure ~ 119.
Nickel, borneolxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 121.
Nickel, butylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 113.
Nickel, cetylxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 115.
Nickel, cyclohexanolxanthogensaures ~ (J. V. Dubsky) **103**, 120.
Nickel, propylxanthogensaures (J. V. Dubsky) **103**, 112.
4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 344.
Nitroanthrachinone, Darst. von Oxyanthrachinonen aus ~ (E. Schwenk) **103**, 106.
1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 372, 375.
4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 345.
4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 346.
Nomenklatur, Vorschläge zur ~ von Carbonsäuren der Camphan-Bornylen-Camphen- und Borneolreihe (J. Bredt) **104**, 24.

Orthotoluolazo-β-naphtylamin und Aldehyde (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 113.
Oxoniumsalze (A. Eckert u. S. Endler) **104**, 100; ~ des Fluoresceins (O. Fischer und M. Bollmann) **104**, 126; ~ des Fluoresceinäthers 128; salzsaures Salz des farbigen (chinoiden) Monomethyläthers 128; Bromwasserstoff~ des Fluorescein-

äthers 128; salzsaures Salz des farblosen Fluoresceinmonomethyläthers 129; ~ der beiden Fluoresceindimethyläther 129; Salze des farblosen Dimethyläthers 130.

Oxyanthrachinone, Darst. von ~ aus Nitroanthrachinonen (E. Schwenk) **103**, 106; ~ aus 1-Nitroanthrachinon **103**, 107.

6-Oxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 320.

7-Oxy-3-benzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 318.

δ-Oxycamphan-epi-carbonsäure (para-Camphocarbonsäure) (J. Bredt) **104**, 19.

6-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 321.

7-Oxy-3-p-chlorbenzolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 319.

1-Oxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 97.

Oxydation, Gleichzeitige Reduktion u. ~ (A. Kötz); Überführung von Halogenaldehyden über Ketone in Aldehyde und Säuren (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 227.

2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 35; Pikrat 35, Acetylverb. 36, Pikrat der Acetylverb. 36.

1-Oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 382, 384.

2-Oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 380.

o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

o-Oxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 170.

o-Oxystyryl-p-tolylsulfon J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen (E. Schwenk) **103**, 103.

6-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 321.

7-Oxy-3-p-toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 319.

N-Paratoluido-μ-2-oxyphenylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 107; Diacetylverb. 107.

Pentaphenylpyridin, Pikrat, Perchlorat (W. Dilthey) **104**, 32.

Pentosane, Beiträge zur Kenntnis der ~ (E. Heuser) **103**, 96; **104**, 80, 259.

Pheno-2,1-naphtocarbazol (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 294.

2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure, Phenylierung der A-Säure zu ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 270.

Phenylcarbazol, Über ~ (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 85, 87.

Phenylhydrazin-Bisulfitgemisch, Über das Verhalten des ~, insbes. gegenüber Aminonaphtolsulfonsäuren und Azofarbstoffen (H. Th. Bucherer u. W. Zimmerman) **103**, 277.

Phloroglucin und Ameisensäure (E. Schwenk) **103**, 105.

Phosphorpentoxyd, Die Rolle des ~ bei der Abspaltung von Wasser aus Alkohol und Äther (D. Balarew) **104**, 368.

Pinakolinumlagerungen (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 289.

Polycyclische Verbb. siehe bicyclische Verbb.

Propylen, Die Reindarst. des ~ (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 44.

Pyridine, Über arylierte ~ und ihre Beziehungen zu den entspr. Pyriliumverbb. IV. (W. Dilthey) **104**, 28.

Pyrogallol-dimethyläther-1,3, Über ~ (K. Brand u. H. Colli-schonn) **103**, 329.

Pyronkern, Synthese von Benzo-α-pyronderivaten und Aufspaltung des ~ in diesen Verbb. (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 163; Versuche zur Aufspaltung des ~ bei den Arylsulfondioxycumarinen (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 332.

Pyronring, Aufspaltung des ~ unter gleichzeitiger CO_2-Abspal-

tung und Bildung des Phenols (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 178; Versuche, in den Arylsulfonnaphto-α-pyronen den ~ aufzuspalten (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 315.

Reduktion von 1-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 367; ~ von 2-Bromnaphtalin mit Natriumamalgam 367; ~ von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 368; ~ von 1-Brom-2-oxynaphtalin mit Zinnoxydalkalium 368; von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 369; ~ von 1,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 369; ~ von 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 372; ~ von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 372; ~ von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 373; ~ von 1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 373; ~ von 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 375; ~ von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Zinn u. Salzsäure 378; ~ von 1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung 378; ~ von 1-Chlor-2-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 380; ~ von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinn u. Salzsäure 382; ~ von 2,4-Dibrom-1-oxynaphtalin mit Zinnchlorür und Salzsäure 383; ~ von 2-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 384; ~ von 2,4-Dichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 384; ~ von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Zinn und Salzsäure 385; ~ von 2,3,4-Trichlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff 385; ~ von 1-Amino-4-bromnaphtalin mit Zinn und Salzsäure 387; ~ von 2,4-Dibrom-1-aminonaphtalin mit Zinn und Salzsäure 387; ~ des α-Benzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu α-Amido-β-benzolsulfonchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 341; ~ des α(p)-Toluolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin 352; ~ des α(p)-chlorbenzolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitrils zu α-Amido-β(p)-chlorbenzolsulfonchinolin 362.

Reduktion und Oxydation, Gleichzeitige ~ (A. Kötz). Überführungen von Halogenaldehyden über Ketene in Aldehyde und Säuren (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 227.

Reindarstellung, Die ~ von Trimethylen und Propylen und die volumetrische Analyse von Trimethylen-Propylengemischen (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 57.

Ringsprengungen in Gasen, Die Geschwindigkeit von ~, Trimethylenisomerisation (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 53.

Sättigungscharakter, Zur Kenntnis des ~ des Di-, Tri-, und Perchloräthylens (B. M. Margosches u. B. Baru) **103**, 216.

Schwefeldioxyd, Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirk. von ~ auf Kohle (B. Rassow u. K. Hoffmann) **104**, 207.

Schwefelkohlenstoff, Über die Bildung von ~ bei der Einwirk. von Schwefeldioxyd auf Kohle (B. Rassow u. K. Hoffmann) **104**, 207.

Schwefligsaure Salze, Über die Einwirk. von ~ auf aromatische Amino- und Hydroxylverbb. 9. Mitt. (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 253; 10. Mitt. (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 277.

Silber, camphancarbonsaures ~ (J. Bredt) **104**, 15.

Substitutionspunkte, Über die bevorzugten ~ an d. Naphtolen und am 1-Aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 352.

Sulfitreaktionen, Über d. Verhalten der 2,5,1-Aminonaphtolsulfon-

säure (A-Säure) bei den ~ (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 285.

Synthese, Die ~ aromatischer Ketone mit Hilfe der gemischten zinkorganisch. Verbb. (F. Mauthner) **103**, 391.

Tetrabrom-α-linolsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 148.

1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 378.

1,3,4,6-Tetrabrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 377.

2,4,5,6-Tetraphenylpyridin-Pikrat (W. Dilthey) **104**, 33.

p-Toluidin, Einwirk. des Imidchlorids des Äthenylnaphtylendiamins auf ~ (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

N-o-Toluido-μ-furylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 117; Nitrosamin 118.

N-p-Toluido-μ-furylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 109; Nitrosamin 109.

N-p-Toluido-μ-furyl-3,4-tolimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 111.

N-o-Toluido-μ-methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

N-p-Toluido-μ-methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 121.

N-o-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

N-p-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

N-o-Toluido-μ-(oxy-2-phenyl)-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 116.

N-o-Toluido-μ-phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 115; Pikrat 115.

N-p-Toluido-μ-phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 109.

N-p-Toluido-μ-phenyl-3,4-tolimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 110.

o-Toluolazo-β-naphtylamin u. Formaldehyd (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

p-Toluolazo-β-naphtylamin, Einw. von gewissen Aldehyden auf ~ und o-Aminoazotoluol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 106; ~ und Salicylaldehyd 106; Kondensation von ~ mit Furfurol 108; Nitrosamin der Base aus ~ und Benzaldehyd 109.

p-Toluolsulfonacetamid, β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 357.

p-Toluolsulfonacetonitril, α-Amido-β(p)-toluolsulfonchinolin aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 353.

3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Toluolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 181.

β(p)-Toluolsulfoncarbostyril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 357; ~ aus Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäureester 357; ~ aus Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonacetamid 357; ~ aus o-Amidobenzaldehyd und p-Toluolsulfonessigsäure 358.

β(p)-Toluolsulfoncarbostyryläthyläther (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 359.

β-p-Toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 193; Benzalverb. 199; Äthylidenverb. des ~ 201; Jodmethylat des ~ 203.

β-p-Toluolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 203.

β(p)-Toluolsulfon-α-chlorchinolin (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 359.

3-p-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 167.

3-p-Toluolsulfon-5,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 331.

3-p-Toluolsulfon-6,7-diacetyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 328.

3-p-Toluolsulfon-5,7-diäthyldioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 333.

3-p-Toluolsulfon-7,8-diacetdioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 325.

3-p-Toluolsulfon-5,7-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 331.

3-p-Toluolsulfon-6,7-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 328.

3-p-Toluolsulfon-7,8-dioxycumarin (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 325.

p-Toluolsulfonessigsäure, β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 358.

p-Toluolsulfonessigsäureester, β(p)-Toluolsulfoncarbostyril aus o-Amidobenzaldehyd und ~ (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 357.

3-p-Toluolsulfonnaphto-α-pyron (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 314.

α(p)-Toluolsulfon-β(o)-nitrozimtsäurenitril (J. Tröger u. P. Köppen-Kastrop) **104**, 351.

p-Toluolsulfon-α-phenylchinolin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 215.

3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 182.

3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 182; Acetylverb. des ~ 181.

N-o-Tolyl-μ-(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 116; Nitrosamin, Diacetylverb. 117.

Tribiphenylchlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 66.

1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 371.

1,3,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 371.

3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 378.

2,3,6-Trichlornaphtalin aus2-Aminonaphtalin-3,6-disulfosäure (H. Franzen u. G. Stäuble) 103, 376.

Tricyclo-[1, 3^2, 3^6, 0]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 169, 191; Diacetylverb. 193; Dibenzoylverb. 193; Diphenylurethan des ~ 194.

Tricyclo-[1, 3^3, 3^7, 0]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3-5,7 (H. Meerwein) **104**, 195.

Trimethylen, die Reindarstellung d. ~ (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 37.

Trimethylenisomerisation (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 53.

2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 343.

2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3-oxim (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 340.

2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-(2,4)-phenylhydrazon (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 304.

2,3,4-Trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 344.

2,3,4-Trioxy-benzoesäure-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 342.

Triphenylmethan, Mitt. über Dibenzalaceton und ~ (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 1.

Turnbullsblau, Berlinerblau u. ~ (E. Müller) **104**, 241.

Umsetzungsbeeinflussungen, über die ~ durch Substituenten (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 352.

Umwandlung, Über die wechselseitige ~ von Verbb. mit sechs- u. siebengliedrigem Kohlenstoffring (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 289.

Verbrennungswärme, d. Bedeutung der Atomkonstanten der ~ u. d. Molekularrefraktion (W. Hückel) **103**, 241.

Volumetrische Analyse, die Reindarst. von Trimethylen u. Pro-

pylen u. d. ~ von Trimethylen-Propylengemischen (M. Trautz u. K. Winkler) **104**, 57.

Xanthogenat, Versuche zur Darstellung d. ~ d. Amylenhydrats (J. V. Dubsky) **103**, 122.

Xanthon, Über hochkondensierte Derivate des ~ (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 91.

Xylan, d. Darst. von ~ (E. Heuser u. M. Braden) **103**, 69; Hydrolyse des ~ (E. Heuser u. E. Kürschner) **103**, 75; Vergärung des hydrolysierten ~ 81; Darst. des ~: A. Verfahren von Salkowski (aus Stroh) 88; B. Verfahren von Salkowski (aus Strohzellstoff) 90; C. Modifikation der Salkowskischen Methode (Strohzellstoff) 91; Hydrolyse d. ~ durch hochkonzentrierte Salzsäur e93; Reinheitsgrad d. ~ aus Strohzellstoff (E. Heuser u. M. Braden) **104**, 259; Hydrolyse d. ~ mit verd. Säuren (E. Heuser u. L. Brunner) **104**, 264; Darst. der Xylose aus ~ 279.

Xylonsäure -Bromcadmiumdoppelsalz (E. Heuser u. E. Kürschner) **103**, 98; Darst. des ~ (E. Heuser) **104**, 280.

Xylose, Darst. von ~ aus Xylan (E. Heuser u. E. Kürschner) **103**, 82; Darst. von ~ mittels hochkonzentrierter Salzsäure 98, nach Councler mit verdünnter Salzsäure 99, mit verdünnter Schwefelsäure nach Salkowski 100; (E. Heuser) **104**, 279.

Formelregister.

C_5-Gruppe.

$C_5H_4O_2NCl_3$ Dichloracetaldehyd-chlor-acetylcyanhydrin (Dichlormethylchlor-cyan-acetylcarbinol) (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 237.

$C_5H_5O_2NCl_2$ Dichloracetaldehydacetylcyanhydrin (Dichlormethylcyanacetylcarbinol (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 236.

$C_5H_5O_3NCl_2$ β-Dichlor-α-acetyloxyacrylsäureamid (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 231.

C_6-Gruppe.

$C_6H_4O_2Cl_2$ Dichlorhydrochinon (A. Eckert u. R. Endler) **104**, 82.

$C_6H_{12}OS_2$ Xanthogensäure des Amylenhydrats (J. V. Dubsky) **103**, 122.

C_7-Gruppe.

$C_7H_6OS_2$ Phenolxanthogensäure (J. V. Dubsky) **103**, 124, 125.

$C_7H_{12}OS_2$ Cyclohexanolxanthogensäure (J. V. Dubsky) **103**, 120.

— 7 IV —

$C_7H_{11}O_2NCl_4$ Salzsaurer Iminoäther der α-Chlor-acetyl-β,β-chlormilchsäure (A. Kötz u. H. Rathert) **103**, 238.

C_8-Gruppe.

$C_8H_6O_6$ Hydroxylierte Benzoylameisensäure (H. Finger u. L. Eirich) **103**, 250.

— 8 III —

$C_8H_8O_7N_2$ 4,6-Dinitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 350.

$C_8H_9O_5N$ 4-Nitro-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 346.

$C_8H_{11}O_6N$ 4-Nitropyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 346.

$C_8H_8OS_2$ Benzylxanthogensäure (J. V. Dubsky) **103**, 117.

— 8 IV —

$C_8H_{14}O_2S_4Ni$ Propylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 112.

C_9-Gruppe.

C_9H_{16} Bicyclononan (H. Meerwein) **104**, 184.

$C_9H_{10}O$ m-Acetotoluol (F. Mauthner) **103**, 394.

$C_9H_{10}O_2$ p-Acetylanisol (F. Mauthner) **103**, 396.

$C_9H_{12}O$ Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-on-2 (H. Meerwein) **104**, 203.

$C_9H_{14}O$ Bicyclo[1,3,3]-nonanon-2 (H. Meerwein) **104**, 190.

$C_9H_{14}O$ Bicyclo-[1,3,3]-nonen-6-ol-2 (H. Meerwein) **104**, 188.

$C_9H_{14}O_2$ Tricyclo-[1,3^2,3^6,0]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 192.

$C_9H_{15}N$ 2-Amino-bicyclo-[1,3,3]-nonen-6 (H. Meerwein) **104**, 206.

$C_9H_{16}O$ Bicyclo-[1,3,3]-nonanol-2 (H. Meerwein) **104**, 189.

$C_9H_{16}O$ 2,2-Dimethylcycloheptanon (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 300.

$C_9H_{16}O$ as-Dimethyl-pentamethylenglykolketongemisch (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 299.

$C_9H_{16}O$ 1,1-Methylacetylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 307.

$C_9H_{16}O_2$ trans-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 186.

$C_9H_{18}O$ 2,2-Dimethylcycloheptanol (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 300.

$C_9H_{18}O$ 1,1-Methyl-α-oxäthylcyclohexan (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 308.

$C_9H_{18}N_2$ trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan (H. Meerwein) **104**, 205.

— 9 III —

$C_9H_{10}O_7N_2$ 4,6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther-1,2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 350.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_5Cl_3$ 2,3,6-Trichlornaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 377.

$C_{10}H_6Cl_2$ 2,6-Dichlornaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 370.

$C_{10}H_{10}O_4$ Isoferulasäure (F. Mauthner) **104**, 136.

$C_{10}H_{10}O_4$ 4-Methoxy-3-amidozimtsäure (Oxysäure) (F. Mauthner) **104**, 135.

$C_{10}H_{12}O$ Äthyl-p-tolylketon (F. Mauthner) **103**, 394.

$C_{10}H_{12}O_4$ 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 343.

$C_{10}H_{12}O$ Äthyl-o-tolylketon (F. Mauthner) **103**, 393.

— 10 III —

$C_{10}H_5OBr_3$ 3,4,6-Tribrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 378.

$C_{10}H_6OBr_2$ 3,6-Dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 373.

$C_{10}H_7OCl$ 3-Chlor-1-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 386.

$C_{10}H_7OCl$ 3-Chlor-1-oxynaphtalin mit Jodwasserstoff behandelt (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 386.

$C_{10}H_7OBr$ 6-Brom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 376.

$C_{10}H_8O_9S_2$ 2,5-Dioxynaphtalin-1-sulfonsäure (Dischwefligsäureester) (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 269.

$C_{10}H_8NCl$ 1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 381.

$C_{10}H_9NCl$ 1-Chlor-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 382.

$C_{10}H_{10}O_8N_2$ 4,6-Dinitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 350.

$C_{10}H_{10}NCl$ 1-Aminonaphtalinchlorhydrat (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 388.

$C_{10}H_{11}O_3N$ 4-Methoxy-3-amidozimtsäure (F. Mauthner) **104**, 134.

$C_{10}H_{11}O_6N$ 4-Nitro-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 345.

$C_{10}H_{13}O_4N$ 2,3,4-Trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,3-oxim (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 340.

$C_{10}H_{15}ON_3$ Semicarbazon (H. Meerwein) **104**, 203.
$C_{10}H_{17}ON_3$ 1-Methyl-2-acetyl-Δ'-cyclohexen (Semicarbazon) (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 304.
$C_{10}H_{17}ON_3$ Semicarbazon des Bicyclononanons (H. Meerwein) **104**, 190.
$C_{10}H_{19}ON_3$ 2,2-Dimethycyclohexanon-Semicarbazon (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 299.
$C_{10}H_{19}ON_3$ 1,1-Methylacetylcyclohexan-Semicarbazon (H. Meerwein u. J Schäfer) **104**, 307.
$C_{10}H_{19}O_3N_3$ δ-Isobutyryl-n-valeriansäure-Semicarbazon (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 304.

— 10 IV —

$C_{10}H_5O_3NBr_2$ 1-Nitro-3,6-dibrom-2-oxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 372.
$C_{10}H_9O_3NS$ Monosulfonsäure des β-Naphtylamins (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 152.
$C_{10}H_9O_7NS_2$ 2,5,1,6-Aminonaphtoldisulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 156.
$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ 2,5-Naphtylendiamin-1-sulfonsäure(=1,6,5) (H.Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 272.
$C_{10}H_{10}O_3N_2S$ (Mol. 238)? 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 308.
$C_{10}H_{14}O_4NCl$ 4-Amino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 348.
$C_{10}H_{18}O_2S_4Ni$ Butylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 113.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8O_3$ 2,6-Dioxynaphtalinaldehyd (J. Tröger u. R. Dunkel) **104**, 322.
$C_{11}H_{10}O_6$ Dianhydrid der Cycloheptantetracarbonsäure-1,3,5,6 (H. Meerwein) **104**, 201.
$C_{11}H_{14}O_2$ 1-Methyl-2-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 395.
$C_{11}H_{14}O_2$ 1-Methyl-3-methoxy-4-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 395.
$C_{11}H_{14}O_2$ 1-Methyl-4-methoxy-3-äthylketon (F. Mauthner) **103**, 395.
$C_{11}H_{14}O_3$ 3,5-Dimethoxyäthylketon (F. Mauthner) **103**, 396.
$C_{11}H_{14}O_8$ Cycloheptan-tetracarbonsäure-1,3,5,6 (H. Meerwein) **104**, 201.
$C_{11}H_{16}O_2$ (d+1)-Bornylen-epi-carbonsäure-(Δ) [(d+1)-Bornylen-carbonsäure] (J. Bredt) **104**, 22.
$C_{11}H_{16}O_2$ Camphencarbonsäure (J. Bredt) **104**, 13.
$C_{11}H_{16}O_2$ 3,5-Dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) **103**, 396.
$C_{11}H_{16}O_3$ para-Camphocarbonsäure (J. Bredt) **104**, 20.
$C_{11}H_{16}O_3$ (d+1)-sec-β-Endo-hydroxycamphan-epi-carbonsäure [(d+1)-Isoborneol-ortho-carbonsäure] (J. Bredt) **104**, 21.
$C_{11}H_{16}O_6$ Carboxylcamphencamphersäure (J. Bredt) **104**, 17.
$C_{11}H_{16}O_2$ Acetylverb. des Bicyclononenols (H. Meerwein) **104**, 189.
$C_{11}H_{18}O_2$ Acetylverb. des Bicyclononanols (H. Meerwein) **104**, 190.
$C_{11}H_{18}O_3$ para-Borneol-carbonsäure (J. Bredt) **104**, 20.

— 11 III —

$C_{11}H_6OBr_4$ 1,3,4,6-Tetrabrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 378.
$C_{11}H_7OBr_3$ 1,3,6-Tribrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 372.

$C_{11}H_7N_2Cl$ 1,2-Naphtimidazol-n-chlorid (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

$C_{11}H_8OBr_2$ 3,6-Dibrom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 375.

$C_{11}H_9OCl$ 1-Chlor-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 379.

$C_{11}H_9OBr$ 1-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 368.

$C_{11}H_9OBr$ 6-Brom-2-methoxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 370.

$C_{11}H_{12}O_2N_6$ 2,7-Diketononan (Disemicarbazon) (H. Meerwein u. J. Schäfer) **104**, 303.

$C_{11}H_{18}O_2N_6$ Bicyclonandion-disemicarbazon (H. Meerwein) **104**, 184.

$C_{11}H_{18}OS_2$ Borneolxanthogensäure (J. V. Dubsky) **103**, 120.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}O_5$ Isoferulasäure, Acetylderivat (F. Mauthner) **104**, 136.

$C_{12}H_{14}O_5$ 3-Acetyl-2,3,4-trioxyacetophendimethyläther (Acetylgallacetophen-2,4-dimethyläther) (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 338.

— 12 III —

$C_{12}H_4O_{14}N_8$ Azopikrinsäure (K. Elbs u. Fr. Schliephake) **104**, 283.

$C_{12}H_8O_2Br_2$ 3,6-Dibrom-2-acetyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 374.

$C_{12}H_9N_2Cl$ Imidchlorid des μ-Methyl-1,2-naphtimidazols (Äthenyl-1,2-naphtylendiamin) (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

$C_{12}H_{15}O_8N$ Acetylgallacetophenondimethylätheroxim (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 340.

$C_{12}H_{15}O_8N$ 4-Äthylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 348.

— 12 IV —

$C_{12}H_{22}O_2S_4Ni$ Amylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 114. 123.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{12}O_7$ Phloroglucin und Ameisensäure (E. Schwenk) **103**, 105.

$C_{13}H_{12}O_{11}$ Bicyclo-[1,2,3]-octanon-8-pentacarbonsäure(?)(H. Meerwein) **104**, 202.

$C_{13}H_{14}O_{12}$ Cycloheptan-hexacarbonsäure (H. Meerwein) **104**, 200.

$C_{13}H_{16}O_4$ Diacetyl-bicyclo-[1,3,3]-nonandien-2,6-diol-2,6 (H. Meerwein) **104**, 182.

$C_{13}H_{18}O_4$ Diacetylverb. des Tricyclononandiols (H. Meerwein) **104**, 193.

$C_{13}H_{20}O_2$ Äthylester d. festen Camphencarbonsäure (J. Bredt) **104**, 15.

$C_{13}H_{20}O_4$ Acetylborneol-para-carbonsäure (J. Bredt) **104**, 19.

$C_{13}H_{20}O_4$ trans.-Bicyclo-[1,3,3]-nonandiol-2,6, Diacetylverb. (H. Meerwein) **104**, 186.

$C_{13}H_{20}O_4$ (d+1)-sec-β-Endo-acetoxycamphan-epi-carbonsäure [(d+1)-Acetylisoborneol-ortho-carbonsäure] (J. Bredt) **104**, 21.

— 13 III —

$C_{13}H_6O_3Cl_2$ 1,4-Dichlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 96.

$C_{13}H_7O_3Cl$ 1-Oxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 97

$C_{13}H_8O_3Cl_2$ 2,5-Dichlorphenyläther-6′-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 95.

$C_{13}H_{22}O_2N_2$ trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan, Diacetylverb. (H. Meerwein) **104**, 205.

$C_{13}H_{24}O_4N_2$ Diphenylurethan des Tricyclononandiols (H. Meerwein) **104**, 194.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_8O_3$ 1-Oxyanthrachinon (E. Schwenk) **103**, 108.

$C_{14}H_8O_4$ 1,5-Dioxyanthrachinon (E. Schwenk) **103**, 108.

$C_{14}H_8O_4$ 1,8-Dioxyanthrachinon (E. Schwenk) **103**, 108.

$C_{14}H_{10}O_5$ Monoresorcinphtalein (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 125.

— 14 III —

$C_{14}H_9O_3Cl$ 1-Methoxy-4-chlorxanthon (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 96.

$C_{14}H_{11}O_3S$ o-Oxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

$C_{14}H_{12}O_3S$ o-Oxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 170.

$C_{14}H_{12}O_4S$ Dioxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 179.

— 14 IV —

$C_{14}H_{11}O_3SCl$ o-Oxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

$C_{14}H_{11}O_4SCl$ 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 185.

$C_{14}H_{22}O_2S_4Ni$ Cyclohexanolxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 120.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{10}O_4S$ 3-Benzolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 166.

$C_{15}H_{10}O_5S$ 3-Benzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-Benzolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 177.

$C_{15}H_{14}O_4S$ 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 183.

$C_{15}H_{15}ClO_2$ p,p_1-Dimethoxy-diphenyl-mono-chlormethan (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 47.

— 15 IV —

$C_{15}H_9O_4SCl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-cumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 168.

$C_{15}H_9O_5SCl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Chlorbenzolumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{12}O_6$ Monoresorcinphtalein, Monacetylverb. (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 126.

$C_{16}H_{18}O$ Benzylidenverb. des Bicyclononanons (H. Meerwein) **104**, 191.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}O_4S$ 3-p-Toluolsulfoncumarin (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 167.

$C_{16}H_{12}O_5S$ 3-p-Toluolsulfon-7-oxycumarin oder 3-p-Toluolsulfonumbelliferon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 182.

$C_{16}H_{14}O_4S$ o-Acetoxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

$C_{16}H_{16}O_4S$ Dimethyläther des Dioxystyrylphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 180.

$C_{16}H_{18}O_3N_2$ 2,3,4-Trioxy-acetophenon-trimethyläther-(2,4)-phenylhydrazon (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 344.

— 16 IV —

$C_{16}H_{11}NS_2O_7$ 2,5,1,7-Aminonaphtoldisulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 274.

$C_{16}H_{11}O_6NS_2$ Pheno-2,1-naphtocarbazol (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 295.

$C_{16}H_{11}O_3NS$ Carbazolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 296.

$C_{16}H_{11}O_3N_3S$ Pseudoazimid der 1,2-Naphtylendiamin-6-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 310.

$C_{16}H_{11}O_4NS$ „Carbazol-M-säure" (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 302.

$C_{16}H_{12}O_4N_2S$ Azokörper aus Diarylhydrazin-N-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 304.

$C_{16}H_{13}O_2NS$ β-Benzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 204.

$C_{16}H_{13}O_4SCl$ o-Acetoxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

$C_{16}H_{14}O_2S_4Ni$ Benzylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 119.

$C_{16}H_{14}O_7N_4S_2$ Bisulfitverb. mit Naphtolblauschwarz (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 312.

$C_{16}H_{15}O_4SCl$ Dimethylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 185.

— 16 V —

$C_{16}H_{12}O_2NSCl$ β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 209.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{15}N_3$ Azofarbstoff aus diazotiertem o-Toluidin u. β-Naphtylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 113.

$C_{17}H_{16}O_4$ Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethäther-2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 341.

$C_{17}H_{18}O_{10}$ Tricyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester (H. Meerwein) **104**, 196.

$C_{17}H_{20}O_{10}$ Bicyclo-nonandion-tetracarbonsäuremethylester (H. Meerwein) **104**, 197.

— 17 III —

$C_{17}H_{10}O_3S_2$ 3-Oxythionaphten-1-aldehydthioindogen (E. Schwenk) **103**, 104.

$C_{17}H_{10}O_2Br_2$ 3,6-Dibrom-2-benzoyloxynaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **103**, 374.

$C_{17}H_{12}ON_4$ N-Anilido-1,2-naphtimidazol, Nitrosamin d. Base (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 113.

$C_{17}H_{12}O_6S$ 3-Benzoylsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. d. 3-Benzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 175.

$C_{17}H_{16}O_4S$ o-Acetoxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

$C_{17}H_{16}O_4Br_2$ Dibromid des Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläthers-2,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 342.

$C_{17}H_{17}O_3N$ 4-Benzoylamino-2-acetyl-pyrogallol-dimethyläther-1,3 (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 349.

$C_{17}H_{18}O_4S$ Dimethyläther des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 183.

$C_{17}H_{18}O_{10}Br_2$ 3,7-Dibrombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) **104**, 199.

$C_{17}H_{19}O_{10}Br$ 3-Brombicyclo-[1,3,3]-nonandion-2,6-tetracarbonsäuremethylester-1,3,5,7 (H. Meerwein) **104**, 198.

— 17 IV —

$C_{17}H_{11}O_6SCl$ 3-p-Chlorbenzolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Chlorbenzolsulfonumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184.

$C_{17}H_{15}O_2NS$ β-p-Toluolsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 193.

$C_{17}H_{15}O_6NS_2$ Toluolsulfonsäureester der 2,5,1-Aminonaphtolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 160.

— 17 V —

$C_{17}H_{15}O_2NSCl_2$ Chlormethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 213.

$C_{17}H_{16}O_2NSCl$ Chlormethylat des β-Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 208.

$C_{17}H_{16}O_2NSJ$ Jodmethylat des β-Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 208.

— 17 VI —

$C_{17}H_{15}O_2NSClJ$ Jodmethylat des p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 213.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{13}N$ Phenylcarbazol (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 88.

$C_{18}H_{15}N_3$ μ-Methyl-N-chlornaphtimidazol u. Anilin (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 121.

$C_{18}H_{15}N_3$ N-p-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 120.

$C_{18}H_{15}N_3$ o-Toluolazo-β-naphtylamin u. Formaldehyd (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

$C_{18}H_{18}O$ Bicyclononenon, Cinnamylidenverb. (H. Meerwein) **104**, 204.

$C_{18}H_{18}O_4$ Benzyliden-2,3,4-trioxy-acetophenon-trimethyläther (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 342.

$C_{18}H_{20}O$ Cinnamylidenverb. des Bicyclononanons (H. Meerwein) **104**, 191.

$C_{18}H_{36}O_2$ Dioxystearinsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 153.

$C_{18}H_{36}O_6$ Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 154.

— 18 III —

$C_{18}H_{14}ON_4$ N-o-Toluido-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

$C_{18}H_{14}O_6S$ 3-p-Toluolsulfon-7-acetoxycumarin oder Acetylverb. des 3-p-Toluolumbelliferons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 181.

$C_{18}H_{16}O_6S$ Diacetylverb. des Dioxystyrylphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 180.

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ 3-Acetyl-2,3,4-trioxy-acetophenon-dimethyläther-2,4-phenylhydrazon (K. Brand u. H. Collischonn) **103**, 340.

$C_{18}H_{30}O_2Br_6$ Hexabrom-α-linolensäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 147, 148.

$C_{18}H_{32}O_2Br_4$ Tetrabrom-α-linolsäure (A. Heiduschka u. P. Roser) **104**, 148, 149.

— 18 IV —

$C_{18}H_{15}O_2NS$ Äthylidenverb. des β-Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 207.

$C_{18}H_{15}O_6SCl$ Diacetylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 185.

— 18 V —

$C_{18}H_{14}O_2NSCl$ Äthylidenverb. des β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 212.

$C_{18}H_{18}O_2NSCl$ Chlormethylat des β-p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 204.

$C_{18}H_{18}O_2NSJ$ Jodmethylat des β-p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 203.

$C_{18}H_{24}O_2S_4N_2Ni$ Propylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 112.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{13}N$ Reduktionsprodukt des Acridonderivats aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 90.

$C_{19}H_{17}N_3$ N-o-Toluido-μ-methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 115.

$C_{19}H_{17}N_3$ N-p-Toluido-μ-methylnaphtimidazol (Triazin) (O. Fischer u. H. Kracker) **104**, 122.

$C_{19}H_{26}O_{12}$ Cycloheptan-hexacarbonsäuremethylester (H. Meerwein) **104**, 199.

— 19 III —

$C_{19}H_{11}ON$ Acridonderivat aus Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 89.

$C_{19}C_{13}O_2N$ Carbazolbenzoesäure (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 87.

$H_{19}H_{17}ON_3$ Acetylverb. des Azofarbstoffes aus diazotiertem o-Toluidin u. β-Naphtylamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 114.

$C_{19}H_{18}O_6S$ Diacetylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 183.

— 19 IV —

$C_{19}H_{17}O_2NS$ Äthylidenverb. des β-p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 201.

$C_{19}H_{17}O_6NS$ Oxalat des β-p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 196.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{13}O_5Cl$ Chlorwasserstoffsaures Oxoniumsalz des Fluoresceins (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 126.

$C_{20}H_{15}O_2N$ Carbazolbenzoesäuremethylester (A. Eckert, F. Seidel u. G. Endler) **104**, 87.

— 20 IV —

$C_{20}H_{15}O_2NS$ β-(β)-Naphtalinsulfonchinaldin (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 214.

— 20 V —

$C_{20}H_{28}O_2N_2S_4Ni$ Butylxanthogensaures Ni + Pyridin (J. V. Dubsky) 103, 113.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{15}O_5Cl$ Salzsaures Salz des farbigen (chinoiden) (Fluorescein)-Monomethyläthers (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 128.

$C_{21}H_{16}O_4S$ o-Benzoyloxystyrylphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 171.

$C_{21}H_{18}ON_4$ N-p-Toluido-μ-phenyl-3,4-tolimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 110.

$C_{21}H_{19}ON_3$ Acetylverb. des N-o-Toluido-μ-methylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 115.

$C_{21}H_{19}ON_3$ N-p-Toluido-μ-phenyl-3,4-tolimidazol, Oxyverb. (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 111.

— 21 IV —

$C_{21}H_{15}O_4SCl$ o-Benzoyloxystyryl-p-chlorphenylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 173.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{30}O_3$ Anhydrid der festen Camphencarbonsäure (J. Bredt) **104**, 14.

— 22 III —

$C_{22}H_{16}O_2N_4$ N-o-Toluido-μ-furylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 118.

$C_{22}H_{16}O_2N_4$ N-p-Toluido-μ-furylnaphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer W. Meier) **104**, 109.

$C_{22}H_{17}ON_3$ Fural-p-toluolazo-β-naphtylamin (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 108.

$C_{22}H_{17}ON_3$ N-o-Toluido-μ-furylnaphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 118.

$C_{22}H_{17}ON_3$ N-p-Toluido-μ-furylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 109.

$C_{22}H_{17}O_5Cl$ Chlorwasserstoffsaures Oxoniumsalz des Fluoresceindimethyläthers (O. Fischer u. M. Bollmann) **104**, 129.

$C_{22}H_{18}O_4S$ o-Benzoyloxystyryl-p-tolylsulfon (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 172.

— 22 IV —

$C_{22}H_{34}O_2S_4Ni$ Borneolxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **104**, 121.

$C_{22}H_{18}O_3N_4S$ Dihydrazinokörper aus Croceinorange (H. Th. Buchere u. W. Zimmermann) **103**, 307, 309.

$C_{22}H_{20}O_6N_4S_2$ Phenylhydrazinsalz d. Croceinorange (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 307.

— 22 V —

$C_{22}H_{32}O_2N_2S_4Co$ Amylxanthogensaurer Kobalt + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 114.

$C_{22}H_{32}O_2N_2S_4Ni$ Amylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 115.

$C_{22}H_{32}O_2N_2S_4Ni$ Nickel-Xanthogenat des Amylenhydrats + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 123.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{22}O_4$ Dibenzoylverb. des Tricyclononandiols (H. Meerwein) **104**, 194.

$C_{23}H_{24}O_4$ Dibenzoylverb. des Bicyclononandiols (H. Meerwein) **104**, 186.

— 23 III —

$C_{23}H_{15}NBr_2$ 2,6-Di-(p-bromphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 34.

$C_{23}H_{17}O_2N$ 2-Phenylamino-5-naphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 271.

$C_{23}H_{26}O_2N_2$ trans-2,6-Diaminobicyclo-[1,3,3]-nonan, Dibenzoylverb. (H. Meerwein) **104**, 206.

— 23 IV —

$C_{23}H_{17}O_2NS$ Benzalverb. des β-Benzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 206.

$C_{23}H_{17}O_4N_3S$ p-Toluidinazofarbstoff der „Carbazol-J-säure“ (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 300.

— 23 V —

$C_{23}H_{16}O_2NSCl$ Benzalverb. des β-p-Chlorbenzolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 212.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{19}N_3$ N-o-Toluido-μ-phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 115.

$C_{24}H_{19}N_3$ N-p-Toluido-μ-phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 109.

— 24 III —

$C_{24}H_{16}O_{14}N_8$ Azopikrinsäure-Benzolverb. (K. Elbs u. Fr. Schliephake) **104**, 283.

$C_{24}H_{18}ON_4$ Nitrosamin der Base aus p-Toluolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 110.

$C_{24}H_{18}O_2N_4$ N-o-Tolyl-μ-(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol, Nitrosamin (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 117.

$C_{24}H_{19}ON$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 35.

$C_{24}H_{19}ON_3$ N-Paratoluido-μ-2-oxyphenylnaphtimidazol (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 107.

$C_{24}H_{19}ON_3$ N-o-Toluido-μ-(oxy-2-phenyl-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 116.

$C_{24}H_{19}ON_3$ p-Toluol-β-naphtylamin und Salicylaldehyd (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 106.

$C_{24}H_{19}ON_3$ N-o-Tolyl-μ-(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 117.

$C_{24}H_{23}O_3N_3$ N-o-Tolyl-μ-(oxy-4-phenyl)-naphtimidazol, Diacetylverb. (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 117.

— 24 IV —

$C_{24}H_{15}O_4NS$ β-Benzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 208.

$C_{24}H_{17}O_6NS$ 2,5-Dibenzoylaminonaphtol-1-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 159.

$C_{24}H_{19}O_2NS$ Benzalverb. des β-p-Toluolsulfonchinaldins (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 199.

$C_{24}H_{21}O_3S_6Co$ Benzylxanthogensaurer Kobalt (J. V. Dubsky) **103**, 118.

$C_{24}H_{23}O_7N_5S_2$ p-Aminoacetanilid-diazo-Brönnersäure + Phenylhydrazin und Bisulfit (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 311.

— 24 V —

$C_{24}H_{14}O_4NSCl$ β-p-Chlorbenzolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 213.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{18}Cl_2$ 4,4'-Diphenylbenzophenon-chlorid (F. Straus u. A. Dützmann) **103**, 44.

— 25 III —

$C_{25}H_{21}ON$ 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 34.

$C_{25}H_{23}O_3N_3$ N-p-Toluido-μ-phenyl-3,4-tolimidazol, Diacetylverb. des Oxykörpers (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 111.

— 25 IV —

$C_{25}H_{17}O_4NS$ β-p-Toluolsulfonchinophtalon (J. Tröger u. W. Menzel) **103**, 203.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{12}O_2$ Mesonaphtodixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 101.

$C_{26}H_{14}O_2$ Mesobenzdixanthylen (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 100.

— 26 III —

$C_{26}H_{12}O_4Cl_2$ 4,4'-Dichlor-1,1-dixanthonoyl (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 98.

$C_{26}H_{14}O_4Cl_2$ Reduktionsprodukt aus 4,4'-Dichlor-1,1'-dixanthonoyl (Pinakon) (A. Eckert u. G. Endler) **104**, 99.

$C_{26}H_{21}O_2N$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Acetylverb. (W. Dilthey) **104**, 36.

— 26 V —

$C_{26}H_{24}O_2N_2S_4Ni$ Benzylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 119.

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{28}O_3$ Diacetylverb. des N-Parafoluido-μ-2-oxyphenylnaphtimidazols (O. Fischer u. W. Meier) **104**, 108.

— 28 III —

$C_{28}H_{20}O_6S$ Dibenzoylverb. des Dioxystyryl-phenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 181.

— 28 IV —

$C_{28}H_{19}O_6SCl$ Dibenzoylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-chlorphenylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 186.

— 28 V —

$C_{28}H_{15}O_4N_3SNa_2$ p-Toluidinfarbstoff der Carbazol-J-Säure(?) (H. Th. Bucherer u. R. Wahl) **103**, 274.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{20}NBr$ 2-(p-Bromphenyl)-4,5,6-triphenylpyridin (W. Dilthey) **104**, 33.

$C_{29}H_{22}O_6S$ Dibenzoylverb. des 2,4-Dioxystyryl-p-tolylsulfons (J. Tröger u. Fr. Bolte) **103**, 184.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{29}O_7N_6$ Pikrat des N-o-Toluido-μ-phenyl-1,2-naphtimidazol (O. Fischer u. H. Schwappacher) **104**, 116.

$C_{30}H_{22}O_8N_4$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Pikrat (W Dilthey) **104**, 35.

— 30 V —

$C_{30}H_{16}O_7N_4S_2Na_2$ (Mol. 654) Kondensationsprodukt des o-Diaminooxymonoazofarbstoffes mit Phenanthrenchinon (H. Th. Bucherer u. W. Zimmermann) **103**, 312.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{24}O_9N_4$ 2-(4-Oxy-3-methylphenyl)-4,6-diphenylpyridin-Pikrat der Acetylverb. (W. Dilthey) **104**, 36.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{66}O_2S_4Ni$ Cetylxanthogensaures Nickel (J. V. Dubsky) **103**, 115.

— 34 V —

$C_{34}H_{31}O_2N_2S_6Co$ Benzylxanthogensaures Kobalt + Pyridin (J. V. Dubsky **103**, 118.

C_{41}-Gruppe.

$C_{41}H_{28}O_7N_4$ Pentaphenylpyridin-Pikrat (W. Dilthey) **104**, 32.

C_{43}-Gruppe.

$C_{43}H_{61}O_3N_2S_6Co$ Borneolxanthogensaures Kobalt + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 122.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{76}O_2N_2S_4Ni$ Cetylxanthogensaures Nickel + Pyridin (J. V. Dubsky) **103**, 116.

C_{51}-Gruppe.

$C_{51}H_{99}O_2S_6Co$ Cetylxanthogensaures Kobalt (J. V. Dubsky) **103**, 116.

VERLAG VON LEOPOLD VOSS IN LEIPZIG

Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit

Von

Richard Lorenz

Dr. phil. o. ö. Professor und Direktor des Instituts für physik. Chemie der Universität Frankfurt a. M.

VI, 289 Seiten mit 17 Figuren im Text und 1 Tafel. 1922

M. 140.—, geb. M. 200.—

Schweizer Frs. 12.60, geb. Frs. 15.60

Der Verfasser trägt in seinem neuen Buche zunächst aus der Literatur alles Material zusammen, das zu einer Klärung der aufgeworfenen Frage dienen kann, um dann allmählich auf die neuesten Forschungen überzulenken, soweit sie zu einer Lösung des Problems beizutragen vermögen. In welch hohem Maße der Verfasser selber an diesen Forschungen beteiligt ist, wird der Leser allerdings nur dann völlig erkennen, wenn er die außerordentlich zahlreichen Literaturnachweise beachtet, die sich zum großen Teile auf Veröffentlichungen des Verfassers beziehen. Doch wird er auch schon bei flüchtigem Lesen aus der lebendigen Darstellung den Eindruck gewinnen, daß hier ein Teil des Lebenswerkes eines Gelehrten und Forschers vorliegt, der aus eigenstem Erleben heraus die Untersuchungen über Leitvermögen, Ionenbeweglichkeit und Raumerfüllung zu einem abgeschlossenen Bilde des heutigen Standes der Forschung abzurunden versucht.

Aggregatzustände

Die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

Von

Gustav Tammann

Direktor des Instituts für physikal. Chemie in Göttingen

VIII, 294 Seiten mit 127 Figuren im Text. 1922

M. 180.—, geb. in Leinwand M. 240.—

Schweizer Frs. 10.80, geb. Frs. 13.50

Die Beziehungen des flüssigen zum gasförmigen Zustande wurden im Laufe des vorigen Jahrhunderts erforscht. Die Beziehungen der anderen Zustände der Materie zueinander waren aber noch wenig aufgeklärt, so wußte man wenig über die Beziehung des glasartigen amorphen Zustandes zum flüssigen und zum Kristallzustand, und auch über die Beziehungen dieser beiden zueinander war nur wenig bekannt.

Der Verfasser hat um 1896 mit der theoretischen und experimentellen Untersuchung dieses Gebietes begonnen. An die erste Arbeitsperiode schließt sich eine zweite von 1909—1914 an, in der besonders die theoretische Untersuchung ausgeführt und auf das betreffende Gebiet die Lehre vom thermodynamischen Potential angewandt wurde. Aber auch die Molekulartheorie ist in dieser Periode mehr als in der ersten berücksichtigt worden, indem den Beziehungen des molekularen Aufbaues der Flüssigkeiten zu den aus ihnen sich bildenden heteromorphen Kristallarten nachgegangen wurde. Außer den Gleichgewichten der Aggregatzustände untereinander ist noch die Entstehung derselben aus instabil gewordenen Zuständen eingehend behandelt.

Das Hauptgewicht ist auf die Wiedergabe der Erfahrung gelegt, doch sollte das Buch nicht zum Nachschlagen dienen, sondern den Leser, der über gewisse Kenntnisse der physikalischen Chemie verfügt, in dieses Spezialgebiet einführen und ihm einen Überblick seines gegenwärtigen Zustandes geben. Aus diesem Grunde sind die Ableitungen elementar gehalten.

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke, | Reagenz-Papiere Flüssigkeiten von bestimmten Brechungsexponenten,

überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.

in **Seelze** bei Hannover.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

WERKSTOFFE

Handwörterbuch
der
technischen Waren und ihrer Bestandteile

Unter Mitwirkung
zahlreicher wissenschaftlicher Mitarbeiter

herausgegeben von

Prof. Dr. Paul Krais

Drei Bände

Band I. A—F. XII, 529 S. mit über 270 Abbildungen im Text und auf 21 Tafeln. 1921.

Band II. G—R. 784 S. mit 214 Abbildungen im Text und auf 1 Tafel. 1922.

Band III. S—Z. 728 S. mit 146 Abbildungen im Text und auf 6 Tafeln. 1922.

Preis des vollständigen Werkes M. 935.—, geb. M. 1335.—
Nach dem Ausland Fr. 76.—, geb. Fr. 100.—